

DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

I. *Zur Mechanik des Leuchtens;*
von E. Wiedemann.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—6.)

Inhaltsübersicht: 1—3. Allgemeines. Leuchterregung. — 4. Luminescenz und Lumineszenztemperatur. — 5—7. Lumineszenztemperatur und zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. — 8. Luminescenz und Kirchhoff'scher Satz. — 9—10. Abhängigkeit der Luminescenz von der Art der Erregung. — 11—13. Unterschiede in der Art der Lichtentwickelung und der Lichtemission, continuirliche und discontinuirlche Erregung. Leuchtenergieinhalt. — 14—16. Gesammtes und wahres Emissionsvermögen. — 17. Gang der experimentellen Bestimmungen. — 18—19. Abhängigkeit der Strahlung eines Platindrahtes von der Temperatur. — 20—22. Gesamtstrahlung von 1 qcm und 1 g Platin. — 23. Vergleichung von Amylacetatlampe und glühendem Platin. — 24. Vergleichung von Natriumflamme und glühendem Platin. — 25—27. Gesamtemissionsvermögen von 1 g Natrium in absolutem Maass. — 28—30. Wahres Emissionsvermögen von 1 g Natrium, Vergleichung mit dem des Platins. Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes. — 31—32. Directe Vergleichung des gesammten und wahren Emissionsvermögens von Platin und Natrium. — 33. Allgemeine Betrachtungen über wahres und gesammtes Emissionsvermögen von Spectrallinien. — 34. Ermittlung des Leuchtenergieinhaltes. — 35—36. Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe. — 37. Methoden zur Bestimmung der Grösse b . — 38. Auswerthung des Leuchtenergieinhaltes. — 39. Untersuchung, ob die materiellen Moleküle oder deren Aetherhüllen Träger des Leuchtenergieinhaltes sind, Banden- und Linienspectra. — 40. Leuchtenergieinhalt und specifische Wärme einatomiger Gase. — Leuchtenergieinhalt photoluminescirender Körper. — 42. Schluss.

So zahlreiche Messungen über die Lage der Spectrallinien auch vorliegen und so vielfach man die Vertheilung der Helligkeit und Energie im Spectrum gemessen und durch Formeln darzustellen sich bemüht hat, so liegen doch nur wenige Versuche vor, einen Einblick in die Mechanik des Leuchtens selbst zu gewinnen. Man hat sich im wesentlichen darauf be-

schränkt, die Intensität der Strahlung zu untersuchen, ohne doch auf die sie bedingende Energie der schwingenden, Licht aussendenden Theilchen selbst zurückzugehen.

Im Folgenden soll versucht werden, die für die Mechanik des Leuchtens maassgebenden Factoren fest zu stellen, die einzelnen Schlussfolgerungen an Beobachtungen zu prüfen, sowie die auftretenden Grössen numerisch zu bestimmen.

Die vorliegende Abhandlung schliesst sich an frühere von mir selbst an.¹⁾

Allgemeines. Leuchterregung.

1) Nach den neueren Anschauungen über die Körperconstitution nehmen wir translatorische Bewegungen der Moleküle mit ihrem Schwerpunkt an, ferner rotatorische und oscillatorische gegen den festgedachten Schwerpunkt, und zwar sowohl der materiellen Theile des Moleküles, als auch der dieselben umgebenden Aetherhüllen. — Bei den Gasen bedingen die translatorischen Bewegungen des Schwerpunktes jedenfalls nur ganz schwache Lichtemissionen. Hr. G. G. Stokes²⁾ hat aus denselben das schwache continuirliche Spectrum erklären wollen, welches neben dem Linienspectrum des Natriums auftritt. Dass die rotatorischen Bewegungen nicht zur Entstehung der Linien- und Bandenspectren Veranlassung geben können, habe ich selbst³⁾ nachzuweisen gesucht. Als Ursache für die Lichterzeugung bleiben also bei den Gasen nur die, innerhalb des Moleküls stattfindenden, intramolekularen Bewegungen, sei es in ihren materiellen Theilen, sei es in den dieselben umgebenden Aetherhüllen, übrig.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 506. 1878; 6. p. 298. 1879; 9. p. 157. 1880; 10. p. 202. 1880; 18. p. 508. 1883; 20. p. 756. 1883; 34. p. p. 446 u. 464. 1888. Sitzungsber. d. Societas physico-medica Erlangen vom 1. Aug. 1887. Bull. Soc. de phys. génoise 6. Oct. 1887. Auf manche weitgehende Entlehnungen aus den obigen Arbeiten ohne Nennung der Quelle werde ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlich zurückkommen. Die Resultate dieser Arbeit selbst wurden der Societas physico-medica in Erlangen am 10. Dec. 1888 mitgetheilt.

2) G. G. Stokes in einer Arbeit von A. Schuster, Phil. Trans. Lond. 1879. p. 37.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 507. 1878.

Wir werden später zu zeigen versuchen, dass es nur Schwingungen der materiellen Theile sein können, welche die Lichtemission hervorrufen. — Bei den festen Körpern und Flüssigkeiten können eventuell sowohl die Schwingungen der ganzen Moleküle um ihre Gleichgewichtslagen, als auch die intramolekularen der ein Molekül bildenden Atome die Lichtemission erzeugen. Erstere würden das beim Erhitzen aller fester Körper gleiche continuirliche Spectrum, letztere dagegen die Unterschiede in der Lichtemission verschiedener Körper bedingen.

2) Die zunächst folgenden theoretischen Betrachtungen beruhen auf dem von mir eingeführten Begriffe der Lumineszenz und der damit zusammenhängenden Trennung vollenommen verschiedener Erscheinungen, die bisher meistens als gleichartig aufgefasst wurden.

Als Licht bezeichne ich den ganzen Strahlencomplex zwischen dem äussersten Infraroth und dem äussersten Ultraviolet. Die das Leuchten hervorruhenden Bewegungen der Moleküle wollen wir der Kürze wegen Leuchtbewegungen zum Unterschied von den ausgesandten Lichtschwingungen nennen. Wir werden stets als Intensität der Lichtschwingungen diejenige Energie, gemessen in Grammcalorien pro Secunde, bezeichnen, welche die von den Körpermolekülen ausgehenden Lichtschwingungen mit sich führen, als Leuchterenergieinhalt aber die Energie derjenigen Bewegungen der Moleküle oder ihrer Atome, die das ausgestrahlte Licht hervorrufen. Erstere Energie ist durch die Abnahme der letzteren mit der Zeit bedingt. Eine Hauptaufgabe dieser Arbeit wird sein, zu zeigen, wie sich der Leuchterenergieinhalt aus der Intensität ableiten lässt.

Von Helligkeit werden wir sprechen, wenn die Intensität mittelst photometrischer Methoden, also auf physiologischem Wege, gemessen wird.

3) Wir legen unseren Entwicklungen zunächst die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu Grunde. Nach denselben besteht bei konstanter Temperatur ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen den kinetischen Energien der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und denen der intramolekularen Bewegungen, sowohl im Ganzen

als auch für jede Art derselben, also auch zwischen denjenigen der translatorischen Bewegung und der Leuchtbewegung; sonst würde kein stationärer Zustand möglich sein. Dieses Verhältniss können wir als das normale betrachten. Wird durch irgend eine Ursache das normale Verhältniss im einen oder anderen Sinne gestört, so wird dasselbe mit der Zeit wieder in das normale übergehen. Erhöhen wir also z. B. die Leuchtbewegung im Molekül gegenüber der translatorischen, so wird sich erstere in letztere umwandeln; erniedrigt sich durch Strahlung die Leuchtbewegung, so wird der Verlust zum Theil bei den Zusammenstössen der Moleküle aus dem Energievorrath der translatorischen Bewegungen wieder ersetzt.

Luminescenz und Lumineszenztemperatur.

4) In besonderen Fällen besteht aber nicht das normale Verhältniss zwischen der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und der Leuchtbewegung.

In einer früheren Arbeit habe ich mir erlaubt, für alle diejenigen Lichterscheinungen, die intensiver sind, als der betreffenden Temperatur entspricht, den gemeinsamen Ausdruck Luminescenz einzuführen. Bei allen Vorgängen, bei denen Luminescenz auftritt, ist die Energie der Leuchtbewegungen eine höhere, als den oben charakterisierten, von der Temperatur allein bestimmten Verhältnissen entspricht. Dabei habe ich, je nach der Art der Erregung von einer Photo-, einer Electro-, einer Chemi-, einer Triboluminescenz gesprochen. Als Photoluminescenz speciell, unter welcher Fluorescenz und eine Anzahl Fälle der Phosphorescenz zusammengefasst sind, definire ich die Erscheinungen, bei denen das auffallende Licht Schwingungen innerhalb des Moleküls eines Körpers erregt, welche direct eine Aussendung von Licht hervorrufen. Nicht begreife ich darunter diejenigen Fälle, bei denen das einfallende Licht primär chemische Prozesse hervorruft, die dann secundär eine Lichtentwicklung bedingen. Letzteres tritt z. B. bei einer grösseren Anzahl phosphorescirender Körper, z. B. Schwefelcalcium ein (s. w. u.). Diese Erscheinungen fallen also nur scheinbar in das Gebiet der Photoluminescenz, in der That aber in das Gebiet der Chemiluminescenz.

Als Lumineszenztemperatur war diejenige Temperatur definiert, bei der ein Körper, für sich unzersetzt erhitzt, für eine in jedem Falle anzugebende Wellenlänge gerade Licht von derselben Helligkeit liefern würde, wie er es infolge der Lumineszenzprocesse thut.

Das Auftreten von Licht bei den Luminescenzerscheinungen lässt sich zunächst bei Gasen nicht daraus erklären, dass infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle, wie sie aus der kinetischen Gastheorie folgen, einzelne Moleküle eine sehr hohe Temperatur besitzen und daher leuchten. Denn bei der durch die grosse Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung definirten Glühtemperatur würden die meisten Substanzen zersetzt sein, so vor allem alle im Dampfzustande fluorescirenden und phosphorescirenden organischen Substanzen. Dasselbe gilt für feste Körper und für Flüssigkeiten, nur sind hier die Grenzen, innerhalb deren die Geschwindigkeiten der Moleküle eingeschlossen sind, weit engere als bei den Gasen.

Lumineszenztemperatur und zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

5) Auf die Lumineszenztemperatur haben wir bei einer Reihe von Erscheinungen Rücksicht zu nehmen.

Bei allen mathematischen Entwicklungen, die sich an den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anschliessen, treten Ausdrücke dQ/T auf, welche Wärmemengen Q enthalten, die dem Körper zugeführt oder entzogen werden, dividiert durch die absoluten Temperaturen T , bei denen dies geschieht. Tritt bei der Energiezufuhr Luminescenz ein, so ist die Temperatur, die gewissen später zu definirenden intramolekularen Bewegungen (39) entspricht, welche die Luminescenz bedingen, d. h. die Lumineszenztemperatur, weit höher, als die am Thermometer gemessene Temperatur des luminescirenden Körpers.¹⁾ Wir müssen also die auftretenden Energieänderungen

1) Die den Ableitungen des zweiten Hauptsatzes zu Grunde liegende Annahme, dass Wärme nicht ohne Arbeit von einem Körper niederer Temperatur zu einem solchen höherer übergehen kann, muss demgemäß entsprechend den obigen Ausführungen über Lumineszenztemperatur anders gefasst werden, indem bei Auftreten von Luminescenzerschei-

gen in zwei Theile zerlegen; eine erste, die der mittleren herrschenden Temperatur entspricht, wie sie durch die translatorische Molecularbewegung definirt ist, und eine zweite, die bestimmt ist durch die intramolekulare Bewegung. Somit ist auch der Ausdruck $\int dQ/T$ zunächst in Theile zu zerlegen, welche diesen beiden Vorgängen entsprechen. Ist das Luminescenzlicht nicht homogen, sondern setzt es sich aus einzelnen hellen Linien zusammen, oder liefert es ein continuirliches Spectrum, so muss für jeden ausgesandten Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge die Luminescenztemperatur und die ihr entsprechende Energiemenge ermittelt werden. Jedes Glied in dem $\int dQ/T$ nimmt dann die Form an $\sum dQ_a/T_a$, wo T_a die durch die translatorischen resp. die inneren Bewegungen definirten Temperaturen und dQ_a die entsprechenden Wärmemengen darstellt. Noch sei bemerkt, dass in dem Integral alle die Glieder, deren Luminescenztemperatur eine sehr hohe ist, sehr klein werden, während sie nach der gewöhnlichen Art der Behandlung einen beträchtlichen Werth haben.

6) Dass solche Luminescenzerscheinungen wirklich auftreten, ist in vielen Fällen direct nachzuweisen, so in Gasen, die durch electrische Entladungen ohne entsprechende Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht worden sind; ferner bei der Chemiluminescenz, und zwar hier bei Vorgängen, wo man sie zunächst gar nicht erwartet. Aus den Versuchen von Hrn. W. v. Siemens¹⁾ geht hervor, dass hoch, weit über 1000° erhitze Gase noch kein Licht aussenden; nichtsdestoweniger leuchtet eine Alkoholflamme. Sie liefert vor allem ultraviolette Strahlen; bei der Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols mit dem Sauerstoff treten daher innere Bewegungen auf, für welche die entsprechende Luminescenztemperatur weit über der Temperatur der Flamme gelegen ist. Aehnlich dürfte es bei dem verbrennenden Schwefelkohlenstoff und Schwefel und in vielen anderen Fällen sein, so bei dem Leuchten des Phosphors bei niederen

nungen sonst sehr wohl ein solcher Uebergang stattfinden kann, wie ich später ausführen werde.

1) W. v. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

Temperaturen, dem Leuchten der arsenigen Säure bei dem Auskristallisiren unter Umlagerung ihrer Moleküle u. s. f.

7) Bei diesen Luminescenzphänomenen ist das Auftreten innerer Bewegungen von anderer Temperatur als der durch das Thermometer angezeigten unmittelbar durch das Auge zu erkennen. Daher ist hier die Nothwendigkeit der Zerlegung der Wärmemengen in zwei Theile ohne weiteres gegeben. Analoge Verhältnisse treten aber auch in vielen anderen Fällen, so bei den meisten chemischen Processen ein, wenn sie auch oft direct nicht wahrnehmbar sind, z. B. in den Fällen, wo die Luminescenz sich auf Strahlen von grösseren oder geringeren Wellenlängen beschränkt, als diejenigen sind, die mit dem Auge wahrgenommen werden können.

Ausser diesen Luminescenz erzeugenden oscillatorischen inneren Bewegungen von anderer Temperatur, als der mittleren, können noch anders geartete auftreten, so rotatorische u. s. f., die ihrer Form nach nicht Lichtwellen in dem umgebenden Aether erzeugen; derartiges dürfte bei der Leitung der Electricität in Electrolyten der Fall sein. Indess sei an dieser Stelle nur vorläufig darauf hingewiesen.

Luminescenz und Kirchhoff'scher Satz.

8) Die Erregung des Lichtes kann demnach sowohl infolge einer Temperaturerhöhung, als auch infolge von Luminescenz eintreten. Beide Erregungen sind aber stets gesondert zu betrachten, wenn wir einen Einblick in die Mechanik des Leuchtens gewinnen wollen.

Für das Leuchten infolge einer Temperaturerhöhung gilt der Kirchhoff'sche Satz über das Verhältniss der Emission und Absorption. Auf demselben beruht die bekannte Umkehrung der Spectrallinien. Das durch Luminescenz erzeugte Licht folgt demselben Satz nicht, wie z. B. das Verhalten der fluorescirenden Körper zeigt, welche Licht von anderer Brechbarkeit aussenden, als der des absorbierten Lichtes. Durch die Prüfung, ob der Kirchhoff'sche Satz gilt oder nicht, sind wir übrigens häufig im Stande beide Phänomene voneinander zu sondern (s. w. unter Nr. 30).

Um die Ursachen aufzufinden, warum bei den glühenden Körpern der Kirchhoff'sche Satz über das Verhältniss der

Emission und Absorption gilt, und warum dies bei den luminescirenden Körpern im allgemeinen nicht der Fall ist, können wir folgende Betrachtung anstellen.

In einem Gase findet, wie erwähnt, bei den Zusammenstössen der Moleküle ein fortwährender Austausch zwischen translatorischer und intramolecularer Energie statt, von welch' letzterer der Leuchtenergieinhalt einen Theil bildet, sodass sich ein mittlerer Zustand ausbildet. Wenn irgend ein Molekül einen Zuwachs an intramolecularer Energie erfährt, wie bei der Absorption auffallenden Lichtes, so wird es diesen bei dem nächsten oder doch den nächsten Zusammenstössen wieder abgeben, und hat es einen Unterschuss an intramolecularer Energie, so wird es diesen ersetzt erhalten. — Das Emissionsvermögen beruht nun darauf, wie leicht der bei den Zusammenstössen erzeugte, dem Leuchtenergieinhalt entsprechende Theil dieser intramolekularen Energie in Form von Lichtschwingungen wieder ausgegeben wird, also von den Reibungen zwischen den schwingenden Körpermolekülen und dem umgebenden Aether. Die Absorption hängt von derselben Grösse ab, also auch von der Structur der Moleküle. Da aber einerseits das Emissionsvermögen um so grösser ist, je grösser diese Reibung, und da andererseits das Absorptionsvermögen gleichfalls mit dieser wächst, so müssen auch Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen parallel gehen, und so muss bei allen Körpern, bei denen allein diese Wechselbeziehung eine Rolle spielt, der Kirchhoff'sche Satz gelten. Die Anwendbarkeit des Kirchhoff'schen Satzes auf Leuchterscheinungen setzt also eine gleichmässige Verandelbarkeit der intramolekularen Energie, speciell der Leuchtenergie in translatorische Energie und umgekehrt voraus, denn das Verhältniss von absorbiertener und emittirter Energie kann alsdann nur noch Function der Wellenlänge sein.

Liegen aber die Verhältnisse derart, dass die durch einfallendes absorbiertes Licht etc. erzeugten intramolekularen Energien nicht schon nach wenigen Zusammenstössen sich rückwärts in translatorische Bewegungen umwandeln, so wird allmäthlich der Leuchtenergieinhalt gesteigert und eine neue Emission zu derjenigen, die durch die Temperatur bedingt ist, hinzu-

gefügt; also eine Luminescenz erzeugt. Dass hier nicht mehr der Kirchhoff'sche Satz gilt und auch nicht gelten kann, ist klar, da die Structurverhältnisse in den Molekülen eben derart sind, dass die demselben zur Voraussetzung dienende gleichmässige Verwandelbarkeit von Leuchtenergie in translatorische und von translatorischer in Leuchtenergie nicht mehr vorhanden ist. Ja, es scheint, als ob der Kirchhoff'sche Satz nur für einen ideellen Fall gelten kann, nämlich nur dann, wenn in dem leuchtenden Körper durch die Absorption keine Steigerung der Leuchtbewegungen hervorgerufen wird. Hier kann auch nur für denjenigen Theil der Leuchtbewegung, der nicht in Luminescenz besteht, der Satz von Kirchhoff bestehen. Quantitativ ist übrigens der Kirchhoff'sche vor allem bei leuchtenden Gasen ja auch noch nicht geprüft worden, sondern man hat sich darauf beschränkt, die aus ihm folgenden qualitativ-quantitativen Consequenzen zu prüfen.

Abhängigkeit der Luminescenz von der Art der Erregung.

9) Das Lumineszenzlicht ist nach Intensität und Farbe in hohem Grade von der Art der Erregung abhängig, bei seiner Untersuchung hat man daher beides ins Auge zu fassen.

Bei der Photoluminescenz, und zwar bei der Fluorescenz und der Phosphorescenz, ist die Farbe des emittirten Lichtes durch die des einfallenden bedingt. Bei der Electroluminescenz rufen verschiedene starke Entladungen verschiedene Strahlengattungen hervor. Die nach dem positiven und negativen Pol gelegenen Grenzen der Schichten in Entladungsrohren zeigen bekanntlich verschiedene Farben. Dies tritt schon bei Wasserstoff oder Luft für sich auf, noch deutlicher aber, wenn man, wie ich beobachtet habe, mit Wasserstoff zugleich Natrium-dampf in ein Entladungsrohr bringt. Weiter ist Glimmlicht und positives Licht *caeteris paribus* verschieden gefärbt.

Die infolge von Chemiluminescenz leuchtenden Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle liefern je nach ihrer Temperatur verschiedenfarbiges Licht.

Die Reihenfolge in der Stärke der Lichtemission kann sich bei zwei Körpern vollkommen umkehren, je nach der Art der Lichterregung. Während etwa bei der Electrolumines-

zenz ein Körper *A* ebenso hell oder heller leuchtet, als ein Körper *B*, braucht dies bei dem Glühen oder der Chemiluminescenz nicht der Fall zu sein. Ein Beispiel hierfür bieten Quecksilber und Natrium. Ersteres leuchtet, in Dampfform in die Flamme gebracht, so gut wie gar nicht, während es im Geissler'schen Rohr ein äusserst starkes Licht liefert; Natrium leuchtet dagegen in beiden Fällen sehr hell.

10) In manchen Fällen geht ein Luminesciren und ein Glühen nebeneinander her. Will man hier irgend welche Schlüsse ziehen, so muss man versuchen, die beiden Erscheinungen zu trennen. Vorgänge, bei denen beide Erscheinungen neben einander auftreten, dürften die folgenden sein:

In der Flamme beruht ein Theil der Leuchtprozesse sicher auf Chemiluminescenz, ein anderer auf Glüherscheinungen, so z. B., sobald sich feste Theilchen abscheiden.

Lässt man ferner zwischen zwei Metallelektroden Entladungen übergehen, so wird das Metall zerstäubt und verdampft und der Dampf wird zum Glühen erhitzt, gleichzeitig könnte er aber auch durch den electrischen Strom zum Luminesciren gebracht werden.

Lässt man durch ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr Entladungen von solcher Stärke gehen, dass das Linienspectrum eben auftritt, so ist der Wasserstoff noch bei weitem nicht bis zur Glühtemperatur erhitzt. Wendet man dagegen sehr starke Entladungen an, so tritt zu dem ursprünglichen Leuchten noch eine starke Temperaturerhöhung, die ein Glühen hervorruft. Nur für die Strahlen, die bei dem Glühprocess ausgesandt werden, muss eine dem Kirchhoff'schen Gesetz entsprechende Absorption beobachtet werden, für die anderen aber nicht.

Zum Theil auf verschiedenartigen Luminescenz- und Glühprozessen dürften auch die Erscheinungen der langen und kurzen Linien beruhen, die man beobachtet, wenn man etwa von einem horizontal gestellten Flammenbogen ein Bild auf den verticalen Spalt eines Spectralapparates entwirft. Bei der Entstehung derselben wirken mehrere Factoren zusammen. So treten z. B. die kurzen Linien im Inneren, die langen im Äusseren und Inneren des Flammenbogens auf. Im Inneren ist aber bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung sowohl die Tempera-

ein
emission
erfür
mpf-
rend
Licht
hell.
l ein
elche
chei-
chei-
sein:
icher
ngn.
adun-
t und
te er
scire

Rohr
inien-
eittem
gegen
lichen
e ein
Glüh-
schen
ir die

- und
en und
n etwa
ld auf
Bei der
en. So
Leusse-
st aber
mpera-

tur als auch die Substanzmenge eine grössere. Versuche, diese verschiedenen Umstände hier zu trennen, sind im Gange; es ist dies besonders wichtig um ein Urtheil darüber zu gewinnen, welche Linien im Spectrum durch Luminescenz und welche durch Glühen erzeugt sind und wie sich dieselben zusammenordnen, sowie ferner wegen der Anwendungen auf das Sonnen-spectrum (Eisenlinien).

**Unterschiede in der Art der Lichtentwickelung und der
Lichtemission, continuirliche und discontinuirliche Erregung.
Leuchtenergieinhalt.**

11) Bei allen Untersuchungen über das Leuchten sind zwei grosse Kategorien von Erscheinungen streng zu trennen, erstens solche, wo stets dieselben Theilchen das Licht aussenden, und zweitens solche, wo immer neue Moleküle die Leuchtbewegungen ausführen.

Der erste Fall ist bei den gewöhnlichen Leuchtphe-nomenen, der Fluorescenz, der Electroluminescenz etc., gegeben; der zweite Fall tritt ein, wenn chemische Processe das Leuch-ten hervorrufen, so bei der Verbrennung, der Oxydation des Phosphors, des Lophins, der Krystallisation der arsenigen Säure und, wie ich weiter unten zeigen werde, auch bei den Leuchterscheinungen an den phosphorescirenden Schwefel-calciumverbindungen.

In dieser Abhandlung sollen nur die Erscheinungen der ersten Classe eingehender behandelt werden.

12) Bei den Betrachtungen über die Mechanik des Leuch-ten müssen wir beachten, dass dabei zwei Factoren nebeneinander in Betracht kommen.

Erstens wird den Molekülen eine bestimmte Energiemenge zugeführt, die zur Erzeugung von Leuchtbewegungen Veranlas-sung gibt, und zweitens wird durch die Ausstrahlung des Lich-tes eine fortwährende Verminderung dieser Energie bedingt. Durch die Beziehung zwischen diesen beiden Grössen wird der Endzustand des Körpers, soweit die Leuchtphe-nomene in Frage kommen, bestimmt. Ein stationärer Zustand tritt ein, wenn Energiezufuhr und Energieabgabe gleich gross sind.

a) **Die Zufuhr der Licht liefernden Energie**

kann entweder eine *continuirliche* sein oder eine in mehr oder weniger grossen Intervallen sich ruckweise wiederholende.

Eine *continuirliche* Zufuhr tritt ein, wenn wir einen Körper durch auffallendes Licht zum Photoluminesciren bringen. Dabei kommen selbstverständlich die im Phosphorscop auftretenden Unterbrechungen als rein äusserliche nicht in Frage, da diese Unterbrechungen gegenüber der Schwingungsdauer des Lichts unendlich lang sind. Hierher gehört wahrscheinlich auch die Electro- und die Kathodenluminescenz, da in dem Anodenlicht die Aenderungen der dielectrischen Polarisationen der Moleküle Schwingungen erregen, während die Kathodenstrahlen ultravioletten Lichtstrahlen verwandt sein dürften.¹⁾

Eine *discontinuirliche* Erregung findet in vielen anderen Fällen statt, so bei den glühenden Gasen. Bei dem Zusammentreffen zweier Moleküle wird ein Theil der translatorischen Energie in Leuchtdnergie umgewandelt, auf dem freien Weg zwischen zwei Zusammenstössen wird ein Theil der letzteren nach Aussen abgegeben.

Die beiden Fälle verlangen eine gesonderte Betrachtung, denn die Art der Anregung ist bei ihnen eine wesentlich verschiedene. Bei dem Glühen sind es die Wechselbeziehungen zwischen den zusammenstossenden Molekülen, sei es gleicher, sei es verschiedener Art, bei der Photo- und der Electroluminescenz ist es eine äussere, über die Theilchen hingehende Bewegung, welche die Leuchtbewegungen hervorruft.

b) Der Verlust an Leuchtdnergie kann gleichfalls mehrere Ursachen haben. Einmal findet eine Energieabgabe durch die ausgehenden Lichtschwingungen statt, ferner kann bei den luminescirenden Körpern bei den Zusammenstössen zweier Moleküle ein Theil der Energie der Leuchtbewegungen sich in eine solche der translatorischen umsetzen und dadurch eine Temperaturerhöhung hervorrufen. Weiter können innerhalb eines jeden Moleküls zunächst nur die in bestimmter Weise zusammenhängenden Atome, etwa die chromogenen, hier als *lucigen* zu benennenden, gegen einander Leuchtbewegun-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 781. 1883.

gen ausführen. Diese Bewegungen können zum Theil sich auf die nicht lucigenen benachbarten Atome übertragen und dadurch eine Dämpfung erfahren. Je nach der Structur der Moleküle werden dabei nur bestimmte Arten von Schwingungen in besonders hohem Grade gedämpft werden können, während andere ungestört bleiben, wofür ja zahlreiche Analogien aus der Akustik bekannt sind.

Hierher gehörige Beispiele aus dem Gebiet der Lichterscheinungen liefern uns die früher von mir mitgetheilten Beobachtungen an Lösungen von Fluorescein und Eosin¹⁾ in Gelatine, welche dadurch gewonnen waren, dass man Gelatine mit Lösungen der Substanzen versetzte und eintrocknen liess. In dem von diesen Körpern gelieferten Fluorescenzlicht, das während der Beleuchtung beobachtet wird, erscheint das Spectrum vom Roth bis gegen das Grün fast continuirlich. Dagegen besitzt das Phosphorescenzlicht, welches erst einige Zeit nach der Belichtung beobachtet wurde, in dem Orange ein ganz dunkles Minimum. Die Untersuchung des Phosphorescenzlichtes geschah in dem von mir beschriebenen Phosphoroskop und zwar war die Anordnung so getroffen, dass man das Phosphorescenzlicht von derselben Seite her betrachtete, von der das erregende Licht einfiel.²⁾ Dadurch war die Absorption des erregten Lichtes vor der Beobachtung möglichst vermindert. Wir müssen hieraus wohl schliessen, dass bei diesen Körpern für die Strahlencomplexe im Orange der Verlust an Leuchtenergie nicht allein durch die Ausstrahlung, sondern auch durch eine Dämpfung innerhalb des Moleküls selbst bedingt ist.

13) Wir betrachten jetzt die Intensitätsverhältnisse des von einem Körper ausgesandten Lichtes und untersuchen dabei die zwei Fälle, erstens, dass der Körper dauernd erregt wird, und zweitens, dass zu irgend einer Zeit die erregende Ursache entfernt wird und nun der Körper, sich selbst überlassen, allmählich seinen Leuchtenergieinhalt ausstrahlt.

1) E. Wiedemann, Sitzungsber. d. physikal.-med. Societät Erlangen. Juli 1887.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 453. 1888.

A) Ist der Körper dauernd erregt, so können wir die Gleichung aufstellen:

$$(I) \quad di = \{ \varphi - bi \} dt.$$

Die in dem Zeitelement dt eintretende Änderung der Intensität di ist gleich der durch die äussere Ursache bedingten Intensitätsänderung φdt , vermindert um die durch die Abgabe bedingte Intensitätsänderung bdt , wobei angenommen ist, dass die Abgabe der Intensität proportional ist der in dem betreffenden Moment vorhandenen Intensität.¹⁾

b ist, wie aus der Gleichung folgt, der reciproke Werth der Zeit, in welcher die Einheit der Intensität abgegeben wird, wenn der strahlende Körper auf der Helligkeit Eins erhalten wird. Dabei kann die Helligkeitsverminderung sowohl durch Strahlung, als auch durch innere Dämpfung eintreten.

Die Function φ ist je nach der Art der Erregung eine wesentlich verschiedene.

Für die Photoluminescenzerscheinungen können wir annehmen, dass $\varphi = AJ$, d. h. dass φ proportional der Intensität J des auffallenden Lichtes ist. A ist der reciproke Werth der Zeit, die nöthig ist, damit bei einer auffallenden Intensität 1 die Einheit der Intensität erregt wird. Man kann auch sagen, A gibt an, ein wie grosser Bruchtheil der auffallenden Intensität in der Zeiteinheit in erregte Intensität verwandelt wird. Dann ist:

$$di = (AJ - bi) dt.$$

Hieraus folgt, wenn C eine Constante ist:

$$i = \frac{1}{b} (AJ - Ce^{-bt}).$$

Ist für $t = 0$, $i = 0$, so ist $C = AJ$ und:

$$(II) \quad i = \frac{AJ}{b} (1 - e^{-bt}).$$

Würden wir für die Abhängigkeit zwischen der Abgabe

1) Diese Gleichung gilt zunächst für die zugeführten und ausgestrahlten Energien; nehmen wir aber an, dass die ausgestrahlte Intensität proportional ist dem gerade vorhandenen Leuchtenergieinhalt, so kann sie ohne weiteres auf die Intensitäten der Leuchtbewegungen übertragen werden.

der Intensität di und der Intensität i eine andere Annahme machen als die obige, so würde die Gleichung (I) und damit auch (II) sich anders gestalten; da aber mit wachsender Intensität auch die ausgestrahlte Menge wachsen muss, so wird sich eine der Gleichung (II) analoge ergeben. Die weiteren Schlüsse werden sich daher nicht wesentlich ändern.

Eine derartige Gleichung (I) muss streng genommen für Strahlen einer jeden Wellenlänge gesondert aufgestellt werden. Denn der Werth von b kann für ausgesandte Strahlen von verschiedenen Wellenlängen sehr verschieden sein, wie die oben für Eosin und Fluorescein mitgetheilten Versuche zeigen, und andererseits ist für verschieden farbiges, erregendes Licht der Werth von A sehr verschieden, wie zahlreiche Versuche an fluorescirenden Körpern lehren.

Die Intensität i_f des Fluoreszenzlichtes, d. h. die Intensität desjenigen Lichtes, das bei dauernder Belichtung beobachtet wird, ist durch den Werth von i für $t = \infty$ bestimmt. Sie ist so gross, dass die Ausgabe gleich der Aufnahme, also $di/dt = 0$ ist. Daraus folgt:

$$(3) \quad i_f = \frac{AJ}{b}.$$

Aus diesem Ausdruck ersehen wir, dass die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes von zwei Grössen abhängt, erstens von dem Bruchtheil, der aus der einfallenden Energie in Lichtschwingungen verwandelt wird, und zweitens von der durch b bestimmten Energieabgabe. Die erstere Grösse hängt von der Absorption etc. ab, die letztere dagegen von der Stärke der Emission und von der Dämpfung, sei es bei den Zusammenstössen zweier Moleküle, sei es infolge der Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen ein Molekül aufbauenden Atome. Die grosse Steigerung der Intensität des Fluoreszenzlichtes, welche eintritt, wenn man Lösungen fluorescirender Körper durch Zusatz von Glycerin, Gelatine etc. zähe macht, lässt sich auf die Abnahme desjenigen Theiles von b zurückführen, der der Dämpfung durch die Zusammenstöße entspricht, da dann infolge der grösseren Reibung, also der geringeren Beweglichkeit der Moleküle, sehr viel seltener

gleichartige Moleküle zusammentreffen, die hauptsächlich eine Dämpfung bedingen.

In anderen Fällen findet in Lösungen derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln kaum eine Änderung in der Intensität der Absorption, wohl aber eine Verschiebung der Absorptionsstreifen statt, so bei dem Saffranin und Magdalaroth, und gleichzeitig ein vollkommenes Verschwinden des Fluorescenz. Die Erklärung dürfte meiner Ansicht¹⁾ hier die sein, dass infolge der Hydratbildungen etc. die Dämpfungsverhältnisse sich innerhalb eines jeden Moleküls in zunächst noch unübersehbarer Weise ändern. Eine andere Anschauung hat Hr. F. Stenger²⁾ geäussert.

B) Wir wenden uns jetzt zu dem zweiten Falle. Es werde durch irgend eine Ursache die Leuchtenergie auf eine constante Höhe gebracht, und dann zu einer Zeit $t = 0$ der strahlende Körper sich selbst überlassen, nachdem die erregende Ursache fortgenommen ist. Wir wollen dabei ferner annehmen, dass die Energieverluste nur durch Strahlung, nicht aber durch Dämpfung stattfinden. Weiter soll während der Ausstrahlung die in einem Theilchen enthaltene Leuchtenergie nicht durch Vorgänge innerhalb des Moleküls selbst oder durch Zusammenstöße zweier Moleküle einen neuen Zuwachs erfahren.

Ist dann i die in irgend einem Maasse gemessene Intensität, d. h. die in der Zeiteinheit ausgesandte Energie zur Zeit t , b die oben eingeführte Constante, so erfährt während der Zeit dt der strahlende Körper einen Verlust an Leuchtenergie

$$di = - bidt.$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von 0 bis ∞ , so erhalten wir den gesamten Leuchtenergieinhalt der schwingenden Theilchen, denn in unendlich langer Zeit wird alle Energie ausgesandt werden; es wird also der gesammte vorhandene Leuchtenergieinhalt L :

$$L = \int_0^\infty idt = \int_0^\infty i_0 e^{-bt} dt = \frac{i_0}{b}.$$

1) E. Wiedemann, Phys.-med. Soc. Erlangen. Juli 1887.

2) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 577. 1888.

Kennt man also die Intensität i_0 zur Zeit Null und die Constante b , so findet man daraus unter den obigen Voraussetzungen den Leuchtenergieinhalt des leuchtenden Körpers.

Der Leuchtenergieinhalt ist gleich der Anfangsintensität i_0 dividirt durch die Abklingungs-constante b .

Gesammtes und wahres Emissionsvermögen.

14) Wir können die von der Gewichtseinheit eines Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, welche in den Strahlen enthalten ist, die innerhalb eines unendlich schmalen Spectralbereiches zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ gelegen ist, ausdrücken durch $s_k d\lambda$; s_k würde dann die Energie bedeuten, welche in dem zwischen λ und $\lambda + 1$ liegenden Bereich enthalten ist, wenn innerhalb desselben an allen Stellen dieselbe Energie geliefert wird, wie an der Stelle λ ; s_k können wir passend als das wahre Emissionsvermögen an der Stelle λ bezeichnen und zwar bezogen auf die Gewichtseinheit. Die strahlende Schicht ist dabei so dünn vorausgesetzt, dass innerhalb derselben die Absorption der ausgesandten Strahlen zu vernachlässigen ist. Die Energie sei gemessen in calorischem Maass. Reicht der Spectralbezirk, den wir betrachten, von λ_1 bis λ_2 , so ist die ausgesandte Energie:

$$S_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_k d\lambda.$$

Die Grösse S_k bezeichnen wir als gesammtes Emissionsvermögen der Gewichtseinheit zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 . Es ist die von der Gewichtseinheit des betreffenden Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, die allen Strahlen zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 entspricht. Die beiden Grössen S_k und s_k lassen sich vollkommen mit der Gesamtwärmemenge, die nöthig ist, um einen Körper von t_1 bis t_2 zu erhitzen, und der wahren spezifischen Wärme parallelisiren. Experimentell sind die beiden Grössen S_k und s_k in der eben angegebenen Form bisher noch nicht bestimmt. Man hat vor allem die Emission nicht auf eine bestimmte Menge des strahlenden Körpers, sondern nur für den gerade vorliegenden Körper auf die Ober-

flächeneinheit desselben bezogen. Durch Multiplication von s_k und S_k mit den Moleculargewicht der untersuchten Körper erhalten wir die molecularen Emissionsvermögen.

15) Bei dieser Untersuchung der Spectren können zwei Aufgaben vorkommen. Wir bestimmen:

1) das gesammte Emissionsvermögen $S_{\lambda_1 \lambda_2}$ zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 irgend eines Körpers, der unverändert erhalten wird (z. B. eines Platindrahtes von constanter Temperatur). Dabei kann das gesammte Emissionsvermögen für das ganze Spectrum von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ ermittelt werden, oder für einzelne Theile desselben, welche auch eventuell aus einer oder mehreren sich continuirlich zwischen je zwei Wellenlängen erstreckenden sog. Spectrallinien oder Banden bestehen können. Dann nimmt S die Werthe an:

$$S_0^x = \int_0^x s_k d\lambda \quad \text{und} \quad S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_k d\lambda + \int_{\lambda_2}^{\lambda_4} s_k d\lambda + \dots$$

Zu beachten ist, dass das erste Integral zunächst nicht auswerthbar ist, da wir weder die Strahlung für sehr kleine noch für sehr grosse Wellenlängen kennen, sondern sich unsere Versuche nur auf einen engen Bereich der möglichen Strahlen beschränken. Weiter ist zu beachten, dass wir bei unseren Versuchen, sobald s_k sich auf Strahlen bezieht, die auch von den umgebenden Körpern geliefert werden, nicht dieses selbst, sondern $s_k - a_k$ ermitteln, wo a_k das Emissionsvermögen des zum Messen dienenden Körpers für die Wellenlänge λ , ebenfalls in calorischem Maasse gemessen, bedeutet.

2) Wir suchen das wahre Emissionsvermögen s_k für eine einzelne einer bestimmten Stelle des Spectrums zukommenden Wellenlänge auf. Dabei müssen wir beachten, dass linienförmige Spectralbezirke nicht ohne weiteres mit continuirlichen vergleichbar sind. Vielmehr muss der Dispersion Rechnung getragen werden (s. w. u.).

16) Zur experimentellen Bestimmung der beiden in calorischem Maasse gemessenen Emissionsvermögen im sichtbaren Spectrum ermitteln wir für einen bestimmten Körper, am besten einen vollkommen schwarzen, die Strahlung in calor-

rischem Maasse, und vergleichen in gleich zu erörternder Weise mit seiner Helligkeit diejenige des zu untersuchenden Körpers dadurch, dass die Helligkeiten der beiden Körper gleich gross gemacht werden, da bei gleichen Helligkeiten auch die vom Auge aufgenommenen Energien in denselben Spectralbezirken gleich sind. Wir stellen so zunächst das Verhältniss der in den Apparat gelangenden Energien fest; diese selbst sind einmal proportional den Emissionsvermögen der beiden Lichtquellen, ferner hängen sie von dem Abstand des leuchtenden Körpers, der Dicke der strahlenden Schicht etc. ab (vgl. weiter unten). Weiter ist dann noch die Dispersion zu beachten.

Gang der experimentellen Bestimmungen.

17) Um zu zeigen, wie eine Reihe der im Vorhergehen den angeregten Fragen eine experimentelle Lösung erfahren kann, habe ich eine Anzahl von Messungen in verschiedener Richtung angestellt. Der Gang der Untersuchungen ist kurz folgender:

Da bei allen diesen Messungen die Emissionsvermögen in calorischem Maasse, d. h. in Grammcalorien pro Secunde ermittelt werden sollten, so mussten zunächst die Angaben der als Vergleichslichtquelle dienenden Amylacetatlampe bei bestimmtem Abstand von dem Photometerspalt auf absolute Intensitäten reducirt werden. Dies geschah durch Vergleichung mit der Strahlung eines glühenden Platindrahtes. Aus diesen Messungen ergibt sich zugleich die von 1 g Platin ausgestrahlte Energie in Grammcalorien pro Secunde, sowie Beziehungen zwischen der gesammten und der in einem bestimmten Spectralbezirk, z. B. im Gelb ausgestrahlten Energie.

Hierauf wurde die gesammte Helligkeit einer mit Natrium gefärbten Leuchtgasflamme mit der Helligkeit der Amylacetatlampe im Gelb verglichen und daraus das Emissionsvermögen in Grammcalorien pro Secunde berechnet und zwar für ein Gramm und für ein Molecül Natrium.

Daran schliesst sich die Bestimmung der Grösse b und mit Zuhilfenahme ihres Werthes die des Leuchtenergieinhaltes L und damit die der kinetischen Energie der Leuchtbewegungen.

Abhängigkeit der Strahlung eines Platindrahtes von der Temperatur.

18) Die Messungen wurden zunächst für die *D*-Linie ausgeführt. Als Vergleichslampe diente stets eine Amylacetatlampe.

Die bei diesen Messungen und den zur Bestimmung der Helligkeit der Vergleichslampe im absoluten Maasse benutzte Anordnung war folgende: In bestimmter Entfernung von dem Spalt in der Verlängerung der Axe des Collimatorfernrohres eines Glan'schen Photometers wurde mit seiner Längsaxe parallel dem Spalte ein Platindraht *d* aufgestellt, der durch einen galvanischen Strom zum Glühen erhitzt wurde. Vor das Vergleichsprisma wurde die Lichtquelle gesetzt.

Der Platindraht *d* musste sich im Vacuum befinden, da sonst sein Energieverlust nicht allein, ja nicht einmal überwiegend von der Strahlung, sondern zum grossen Theil von Convectionsströmen herrührte. Da sich der Draht beim Erwärmen ausdehnt, so durfte er nicht fest eingeklemmt werden, er hätte sich sonst gekrümmmt und wäre nicht mehr dem Spalt parallel geblieben. Er wurde daher in folgender Weise befestigt (Fig. 1). Sein oberes Ende wurde an einen starken Messingdraht *m* angelöthet, an seinem unteren Ende war ein unten mit einer Spitze *p* versehener, langer dicker Kupferstab *k*, befestigt. An eine cylindrische Glasmöhre *c* von 38 Mill. Durchmesser wurden oben und unten die äusseren Theile zweier Schlitte *σ* und *σ'* angeschmolzen. In den inneren Theil *s*, der zu dem oberen Schliff gehörte, wurde der Messingdraht *m* eingekittet. In dem inneren Theil des unteren Schliffes *σ'* befand sich Quecksilber *q*, das durch einen eingekitteten Kupferdraht *r* mit der Electricitätsquelle verbunden werden konnte und in das die Spitze *p* des Kupferstabes *k* tauchte. Wurde der Platindraht durch den Strom glühend, so spannte der Kupferstab denselben, sodass er vollkommen gerade wurde. Ein an das cylindrische Rohr *h* verband dasselbe mit einer Töpler'schen Quecksilberpumpe mit der von Sundell daran angebrachten Modification und Verbesserung.¹⁾ Es wurde soweit

1) A. Sundell, Beibl. 9. p. 756. 1885.

als möglich evacuirt. In einer gleichzeitig angeschmolzenen Entladungsrohre mit einer Platte und einer Spitze, die 6 cm voneinander entfernt waren, gingen bei Anwendung eines Inductoriums mittlerer Grösse kaum noch Entladungen über. Ein weiteres Arbeiten mit der Pumpe verminderte in der That auch nicht mehr die Helligkeit des Drahtes. Die Erwärmung der Glaswand durch die Strahlung war ohne Einfluss, indem es für die Helligkeits- und electricischen Messungen gleichgültig war, ob der Draht etwas längere oder kürzere Zeit auf der hohen Temperatur erhalten wurde.

Das Doppelbildprisma im Photometer war so eingesetzt, dass die Quadrate der Cotangentialen der Ablesungswinkel den Helligkeiten J des Platindrahtes proportional waren. Von dem von Hrn. Glan beschriebenen Apparat unterscheidet sich der mir gelieferte dadurch, dass das Wollaston'sche Prisma um 180° gedreht ist.

Die bei constantem Leuchten des Platindrahtes durch Strahlung in der Secunde verlorene Energiemenge E in Wärmeeinheiten ist proportional dem Product aus dem Widerstand w des Drahtes mit dem Quadrat der Stromesintensität i , oder, wenn beide in Ohms und Ampères gemessen sind:

$$E = 0,24 wi^2,$$

wo 0,24 der Reductionsfactor ist, der die in Ampère und Ohm gemessenen Energien in Grammcalorien pro Secunde verwandelt.²⁾

Um diese Grössen zu erhalten, wurde eine Wheatstone'sche Drahtcombination (Fig. 2) folgendermaassen zusammengestellt^{2):}

Der Zweig 1 enthielt einen verticalen rechteckigen Holzstab (α), der in Oel getaucht war und auf dem verschiedene constante, bekannte Widerstandsgrössen (a) angebracht waren, sowie das zur Messung der Stromstärke dienende Spiegelgalvanometer g_1 mit Glockenmagnet. Bei den starken Strömen, welche hier in Anwendung zu bringen waren, wurde ein

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. pract. Physik. 6. Aufl. p. 334. 1887.

2) Vgl. dazu auch Bottomley, Phil. Trans. Roy. Soc. London. 118. p. 429. 1887.

dicker Kupferring an Stelle des Multiplicators benutzt; die Zuleitungen zu ihm und er selbst besassen einen Widerstand z .

Den Zweig 2 bildete der zu untersuchende Platindraht d , dessen Widerstand bei der Temperatur t gleich w_t sei.

Der Zweig 3 enthielt einen grossen Widerstand von nominell y S.-E., der Zweig 4 einen Widerstandskasten m in Siemens'schen Einheiten von 1—5000, dessen einzelne Theile besonders untersucht wurden und sich als richtig erwiesen.

An dem Punkt 1,3 trat der zur Erwärmung dienende Strom ein; er wurde von sechs grossen Bunsen'schen Elementen B geliefert, die zu je drei hintereinander geschaltet waren (weshalb nicht eine Gramme'sche oder Dynamomaschine benutzt wurde, s. w. u.), an dem Punkt 2,4 trat er wieder aus. Ein in seinen Kreis bei W eingeschalteter veränderlicher Widerstand gestattete, seine Intensität und damit die Erwärmung, also auch die Stärke des Leuchtens beliebig zu ändern.

Der Widerstand der Zweige 3 und 4 war gegen den in 1 und 2 stets so gross, dass durch die vorkommende Veränderung desselben keine merkliche Veränderung der Stromintensität in 1 und 2 entstehen konnte (der Widerstand in 1 und 2 betrug nie über 2 S.-E., der in 3 und 4 nie unter etwa 400 S.-E.).

Zwischen den Verbindungsstellen von 1 und 2 und 3 und 4 war das zur Messung der Widerstände dienende empfindliche Galvanometer g_2 eingeschaltet. Durch Einsetzen und Herausnehmen von Stöpseln in dem Widerstandskasten im Zweig 4 wurde der Widerstand hier so lange geändert, bis das Galvanometer bei Oeffnen und Schliessen eines Stromschlüssels in Ruhe blieb.

Sind die Widerstände 1, 2, 3, 4 in w_1, w_2, w_3, w_4 , so ist $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$. Da aber w_1, w_3, w_4 bekannt sind, so ergibt sich ohne weiteres w_2 , der Widerstand des untersuchten Platindrahtes.

Nach Abschluss jeder Versuchsreihe wurde die Constante des Galvanometers g_1 mittelst eines Knallgasvoltameters bestimmt.

Der Widerstand des Platindrahtes bei der gewöhnlichen Temperatur von 15° wurde mit einer gewöhnlichen Wheatstone'schen Brücke bestimmt; als Stromquelle diente nur ein Leclanché'sches Element, um Erhitzung zu vermeiden. Ebenso wurden die Widerstände a , m und y gefunden.

19) Eine erste Versuchsreihe hatte den Zweck, zu untersuchen, in welcher Weise die Intensität des Lichtes im Gelb bei gesteigerter Gesamtstrahlung, also bei zunehmender Temperatur wächst. Der untersuchte Spectralbezirk lag unmittelbar neben der Natriumlinie. Der Platindraht befand sich in einer Entfernung von 45 mm vom Spalt, die Amylacetatlampe war 20 cm entfernt. Dann ergaben sich bei verschiedenen starkem Glühen die Widerstände w_t , deren Verhältniss w_t/w_{15} zu dem Widerstände w_{15} bei 15° , die Stromintensitäten i und die der Gesamtstrahlung proportionale Grösse $w_t i^2$, wobei wir annehmen, dass der Draht an allen Stellen seines Querschnittes eine gleiche Temperatur besitzt, und endlich die Helligkeiten J im Gelb.

w_{15}	0,2555				
w_t	0,6314	0,6609	0,6923	0,7274	0,7736
i	1,997	2,195	2,478	2,843	3,583
w_t/w_{15}	2,471	2,587	2,709	2,847	3,028
$w_t i^2$	2,518	3,184	4,251	5,879	8,854
J	0,025	0,0935	0,189	0,455	1,761.

Nach den Angaben von Sir William Siemens¹⁾ würde das Widerstandsverhältniss $w_t/w_{15} = 2,471$ etwa 700° C., das von 3,028 etwa 1000° entsprechen; damit stimmt auch, dass in diesem Intervall bei meinen Versuchen die Helligkeit auf das 70fache ansteigt, während sie nach Hrn. Violle²⁾ für die der *D*-Linie entsprechende Stelle des Spectrums zwischen 775 und 1045° von 0,05 auf 3,6, also etwa auf das 72fache wächst.

Obige Werthe ergeben, dass die Strahlung im sichtbaren Spectrum sehr viel schneller ansteigt, als die Gesamtstrahlung, erstere (J) wächst auf das 70fache, letztere (E gemessen durch wi^2) auf das $3\frac{1}{2}$ fache.

Innerhalb des sichtbaren Spectrums lassen ältere Ver-

1) Sir William Siemens, Proc. Roy. Soc. Lond. **35**. p. 166. 1883. Beibl. **7**. p. 769.

2) J. Violle, Compt. rend. **92**. p. 866 u. 1204. 1881. Beib. **5**. p. 503.

suche Analoges erkennen. So findet Hr. J. Viole, dass zwischen 954 und 1775° die Intensität für die *C*-Linie auf das 154fache, für die *D*-Linie auf das 219fache, für die *E*-Linie auf das 307fache wächst. Die Intensität nimmt also um so langsamer zu, je weniger brechbar die Strahlen sind. In der Gesamtstrahlung sind vor allem die infraroten Strahlen enthalten, deren Anwachsen noch weit langsamer vor sich geht, wie die obigen Daten zeigen. Zugleich ergibt sich aber daraus, dass auch bei den höchsten Temperaturen die Strahlung im Infraroth einen weit überwiegenden Betrag zu der Gesamtstrahlung liefert. Denn das ausserordentlich schnelle Wachsen der Strahlung im sichtbaren Theil des Spectrums genügt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, nicht, auch nur einigermaassen das sehr viel langsamere im infraroten zu compensiren.

Zu demselben Resultat war auch Hr. H. Schneebeli¹⁾ bei Versuchen an Swanlampen gelangt. Während die Gesamtstrahlung von 1:4 wächst, wächst die optische von 0,3 bis 24. Indess sind die Swanlampen wohl kaum so weit evakuit gewesen, dass man nicht hätte das Bedenken haben können, dass ein Theil der Wärmeverluste durch Convection hervorgerufen wäre. Auch hat Hr. Schneebeli als Stromquelle eine Gramme'sche Maschine genommen, deren Stromstärke zwischen bestimmten Maximal- und Minimalwerthen auf und nieder schwankt. Die in der Zeiteinheit abgegebene Energiemenge ist dann, wenn man mit *J* die mittlere, vom Galvanometer angezeigte Stromstärke, mit *i* aber die zu jeder Zeit *t* vorhandene und mit *w* den als constant betrachteten Widerstand bezeichnet, nicht wJ^2 , sondern $\int_0^1 wi^2 dt$. Der Unterschied zwischen beiden Werthen lässt sich ohne Kenntniss des Gangs der Gramme'schen Maschine nicht beurtheilen.

Wenn Hr. E. Lecher²⁾ trotzdem bei einem Versuch im sichtbaren Spectrum, bei dem er die Helligkeiten in den von zwei verschiedenen hellen Platindrähten gelieferten Spectren in allen Theilen dadurch gleich machen kann, dass er das ganze von dem helleren erzeugte Spectrum abschwächt, so ist der

1) H. Schneebeli, Wied. Ann. 22. p. 433. 1882.

2) E. Lecher, Wied. Ann. 17. p. 512. 1882.

Grund davon der, dass, wie die oben erwähnten Versuche von Hrn. Violle zeigen, im sichtbaren Spectrum die Aenderungen für die verschiedenen Farben nicht besonders verschieden sind. Ausserdem tragen bei den kleinen in Frage kommenden Helligkeiten nur ganz beschränkte Spectralbezirke zu deren physiologischem Lichteindruck bei.¹⁾

Gesamtstrahlung von 1 qem und 1 g Platin.

20) Bei der zur Aichung der Amylacetatlampe in absolutem Maass dienenden Bestimmung war der Abstand von Draht und Spalt 44 mm; es setzt sich derselbe zusammen aus dem Abstand des Glasmantels der Röhre von dem Spalt und dem Radius derselben. Der Abstand der Amylacetatlampe von dem Spalt betrug 216 mm. Die Länge des Drahtes war 7,6 cm, seine Dicke 0,26 mm, also die strahlende Oberfläche $O = 2\pi r l = 0,6205$ qem.

Ist die Stromstärke i (in Ampères), der Widerstand bei der Stromstärke i gleich w_i (in Ohms Ω), der Widerstand bei 15° w_{15} , die von dem ganzen Drahte ausgestrahlte Energie $F = 0,24 \cdot w_i^2$ (in cm g sec cal), die Ablesungen α am Photometer für die unmittelbar an die Natriumlinie angrenzende Partie des

1) Bei dieser Gelegenheit sei es mir noch gestattet, eine Bemerkung über die Aufstellung von Formeln zu machen, die die Emission als Function von Temperatur und Wellenlänge darstellen. Mit Ausnahme der Formel von Hrn. Stefan, nach der die Strahlung von der vierten Potenz der absoluten Temperatur abhängt, tragen alle mehr oder weniger den Charakter von Interpolationsformeln.

Soll wirklich eine Formel, die auf theoretische Anschauung gegründet ist, in einem weiten Bereich die eben erwähnte Abhängigkeit allgemein wiedergeben, so dürfen erstens keine Lumineszenzphänomene an dem betreffenden Körper auftreten und zweitens dürfen die den Körper aufbauenden Moleküle und Atome nebst ihren Aetherhüllen keine Veränderungen erleiden. Eine solche tritt aber sicher bei allen den Körpern ein, die mit der Temperaturerhöhung eine starke Aenderung der spezifischen Wärme erfahren. Da die spezifischen Wärmen im flüssigen und dampfförmigen und im flüssigen und festen Zustande gleiche Aenderungscoefficienten zeigen, soweit wenigstens die bisherigen Untersuchungen reichen, so kann die der Aenderung der spezifischen Wärme entsprechende Wärmemenge nur auf eine intramolekulare Arbeit kommen. Aber alles, was eine Lockerung des molecularen Zusammenhangs oder eine Steigerung der intramolekularen Bewegungen bedingt, muss Emission und Absorption des Lichts in zunächst unbestimmbarer Weise modifizieren.

Spectrums, die Helligkeit J gemessen durch $\operatorname{ctg}^2 \alpha$, die von der Oberflächeneinheit ausgestrahlte Energie $E = G/O$, so ergaben sich bei den Messungen unter anderen die folgenden zusammengehörigen Daten:

$$\begin{array}{lll} w_{18} = 0,239 \Omega & w_i = 0,757 \Omega & w_i/w_{18} = 3,17 \\ i = 4,00 & F = 2,91 & E = 4,68 \\ \alpha = 36^\circ 30' & J = \operatorname{ctg}^2 \alpha = 1,827 \end{array}$$

Ein Quadratcentimeter der Oberfläche eines auf ca. 1000° erhitzten Platindrahtes strahlt also in der Secunde rund 4,7 g Calorien aus.

Der Größenordnung nach stimmt der Werth von E mit dem von Hrn. Bottomley¹⁾ für die höchste von ihm benutzte Temperatur erhaltenen; der meinige ist grösser. Es beruht dies darauf, dass die von mir benutzte Temperatur höher ist, als die seinige war.²⁾

Die eben erhaltene Zahl 4,7 für die Gesamtenergie soll allen folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden.

21) An diese Zahlen lassen sich einige weitere Schlüsse anknüpfen.

Wir leiten zunächst die von einem Gramm und einem Atom Platin in der Secunde ausgestrahlte Energiemenge ab.

Die obige Energiemenge von 4,7 g Calorien wird von

1) E. Bottomley, Phil. Trans. Roy. Soc. London. **118**, p. 429. 1887.

2) Nachdem die vorliegende Abhandlung bereits abgeschlossen und schon abgesetzt war, habe ich die Arbeit der Herren O. Tumlirz und A. Krug, über die Energie der Wärmestrahlung bei Weissglut (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **97**, p. 1521—59. 13/12. 1880), die an eine ältere derselben Verfasser (Wien. Ber. **96**, p. 1007. 1888) anknüpft, sowie die des Hrn. Tumlirz, Berechnung des mechanischen Lichtäquivalentes aus den Versuchen des Hrn. J. Thomsen (ibid. p. 1625—32. 20/12. 1888) erhalten. In denselben ist die Strahlung des glühenden Platins pro Quadratcentimeter und eine Vergleichung der Helligkeit des glühenden Platins mit der Acetatlampe enthalten. Meine Werthe stimmen mit den ihrigen ebenfalls der Größenordnung nach überein. Die Unterschiede lassen sich darauf zurückführen, dass einmal verschiedene Drähte sich verschieden verhalten und ferner darauf, dass jene Herren, bei denen die Bestimmung dieser Grösse letzter Zweck war, eine Reihe von Correctionen anbrachten, die ich nicht für nöthig hielt, da es mir nur darauf ankam, die Größenordnung der einzelnen Werthe, wenn auch diese möglichst genau festzustellen. Durch etwaige Einführung der Werthe der anderen Beobachter statt der von mir erhaltenen würde in den Schlüssen nichts wesentliches geändert werden.

einer Schicht von der Oberfläche Eins ausgesandt; dieselbe hat eine solche Dicke, dass gerade die aus den tiefsten Stellen kommenden Strahlen noch in merklicher Masse aus der Oberfläche austreten. Die verschiedenen Schichten tragen in verschiedenem Maasse zu der Strahlung bei. Wir wollen der Einfachheit wegen annehmen, dass alle Schichten dies in gleichem Maasse thun. Ist d die Dicke der strahlenden Schicht, s das specifische Gewicht des strahlenden Körpers, so ist das Gewicht der unter der Oberflächeneinheit gelegenen strahlenden Schicht: $\gamma = sd$. Für d setze ich entsprechend den Zahlen von Hrn. Wien¹⁾ den angenäherten Werth $d = 10^{-5}$ cm, ferner ist für Platin $s = 21,5$, dann ist das Gewicht der strahlenden Schicht bei Platin $2,15 \cdot 10^{-4}$ g. Es sendet also 1 g Platin in einer Secunde eine Energiemenge aus: $2,2 \cdot 10^4$.

Das gesammte Emissionsvermögen eines Grammes Platin von der hier benutzten Temperatur (ca. 1000°) ist also:

$$S = 2,2 \cdot 10^4 \text{ g Calorien pro Secunde.}$$

Ferner ist aber das absolute Gewicht eines einzelnen Atoms Wasserstoff nach Berechnungen, wie sie an die Entwickelungen von Van der Waals²⁾ u. A. anknüpfen, $7,5 \cdot 10^{-23}$ g, das Atomgewicht des Platins 194, also ist das Gewicht eines Atoms Platin rund $15 \cdot 10^{-21}$ g. Es sendet also ein Atom Platin im festen Zustande bei der Temperatur des unseren Berechnungen zu Grunde gelegten Platindrahtes bei 1000° ca. $2,2 \cdot 10^4 \cdot 15 \cdot 10^{-21} = 3,3 \cdot 10^{-16}$ g Calorien in der Secunde aus.

Wir wollen ferner bestimmen, welches Verhältniss zwischen der bei 1000° ausgesandten Wärmemenge und der Wärmemenge besteht, die wir brauchen, um die betreffende Menge Platin von 0 bis 1000° zu erhitzen.

Die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen Null und t° ist nach J. Violle³⁾:

$$c_0 t = 0,0317 + 0,056 t,$$

also zwischen 0 und 1000° :

$$c_0^{1000} = 0,038.$$

1) W. Wien, Wied. Ann. **35**, p. 57. 1888.

2) Vgl. z. B. R. Rühlmann, Mech. Wärmetheorie **2**, p. 247. 1885.

3) J. Violle, Compt. rend. **85**, p. 548. 1877. Beibl. **1**, p. 657. 1877.

Um ein Gramm von 0° bis 1000° zu erhitzen, brauchen wir also $1000 \cdot 0,038 = 38$ Calorien und um die oberflächliche Schicht zu erhitzen:

$$2 \cdot 10^{-4} \cdot 38 \text{ Cal.} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ Cal.}$$

Es ist also die in einer Secunde bei 1000° ausgestrahlte Energiemenge etwa 600 mal grösser, als die durch Erwärmung von 0° bis 1000° zugeführte.

Haben wir ferner einen Platindraht von r cm Radius und 1 cm Länge, so ist die bei 1000° in der Secunde durch Strahlung verlorene Energiemenge M und die durch die Erwärmung von 0 bis 1000° ihm zugeführte W gegeben durch:

$$M = 2\pi r \cdot 4,7, \quad W = \pi r^2 \cdot 21,5 \cdot 38,$$

also:

$$W/M = 87 \cdot r.$$

Wir können daraus ersehen, dass bei einem etwa $1/12$ cm dicken Draht die in der Secunde ausgestrahlte und ihm bei Erhitzen von 0° C. an zugeführte Energie nahe gleich sind. Bei dünneren Drähten nimmt die letztere sehr schnell im Verhältniss zur ersten ab.

Ganz analoge Betrachtungen gelten natürlich bei glühenden und strahlenden Platinblechen etc.

22) Die zur Bestimmung der Ausstrahlung verwandte Methode liefert zunächst dieselbe der Grössenordnung nach. Die eben aufgeführten Zahlen zeigen ja, wie ausserordentlich gross die Ausstrahlung ist. Es muss sich daher die oberflächlichste Schicht stark abkühlen. Der in jedem Moment erfolgende Energieverlust wird durch Leitung aus den inneren heissen Theilen und durch die Stromarbeit ersetzt. Da die äussere Schicht jedenfalls kälter, als die inneren ist, so ist auch ihr Widerstand kleiner, als der der inneren. Der gemessene Widerstand ist aber ein Mittel aus den Widerständen der verschiedenen concentrischen Schichten. Daher ist es auch zunächst ohne eine eingehende Discussion der Wärmeleitungsverhältnisse etc. nicht möglich, aus den beobachteten Widerständen einen sicheren Rückschluss auf die genaue Temperatur der strahlenden Oberfläche zu machen.¹⁾

1) Vgl. u. A. auch die Arbeit von G. Basso, *Natura* 3. p. 225. 304.

Der Einfluss dieser störenden Umstände lässt sich in der Weise bestimmen, dass man zuerst einen Platindrath in einem Luftbade auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und die Intensität des von ihm ausgestrahlten Lichtes an einer bestimmten Stelle des Spectrums ermittelt und zugleich seinen Widerstand bestimmte. Darauf bringt man den Draht durch einen Strom auf dieselbe Helligkeit und bestimmt von neuem die Widerstände. Aus der Differenz der in beiden Fällen beobachteten Widerstände lässt sich den eben erörterten Complicationen Rechnung tragen. Die Versuche müssen mit verschiedenen dicken Drähten ausgeführt werden.

Vergleichung von Amylacetatlampe und glühendem Platin.

23) Nach diesen Bestimmungen wenden wir uns zur definitiven Auswerthung der Helligkeit der Amylacetatlampe in absolutem Maasse.

Hierbei müssen wir berücksichtigen, dass der Platin-draht linear, die Amylacetatflamme dagegen flächenförmig erscheint, d. h. dass die von ersterem ausgegangenen, den Spalt durchsetzenden Strahlen nur einen Theil des Objectives, die von der letzteren ausgegangenen aber dasselbe ganz erfüllen, sobald die Flamme, wie bei unseren Versuchen, hinglich nahe dem Spalt steht.

Wie diesen Umständen in ihrem Einfluss auf die Helligkeit Rechnung zu tragen ist, ist in dem Folgenden ausgeführt.

a) Zunächst berechnen wir die auf die Längeneinheit des Spaltes von dem Platindräht aus gelangende Energie-menge.

Es sei h der Durchmesser des Diaphragmas im Collimatorfernrohr, welches das aus ihm austretende Strahlenbündel begrenzt, e sei sein Abstand von dem Spalt. η sei der Abstand des Drahtes von dem Spalt. Ferner sei die Dicke des Drahtes δ . Das von dem Diaphragma aus durch einen Punkt des Spaltes gezogene Strahlenbündel schneidet aus der Oberfläche des Drahtes eine Fläche aus, die projicirt auf die zur

1879 und eine während des Druckes erschienene von K. Steinmetz, Centralbl. f. Electrotechn. 1879. p. 105.

Collimatoraxe senkrechte Meridianebene die Breite δ hat und eine Höhe γ , die sich aus der Proportion berechnet:

$$\gamma : r = h : e, \quad \gamma = \frac{h}{e}.$$

Die hier auftretende Grösse h/e wurde in folgender Weise ermittelt.

In dem Abstande a von 35 cm vom Spalt wurde eine Scala senkrecht zur Axe des Collimatorfernrohres und der Längsrichtung des Spaltes aufgestellt und längs derselben ein Licht verschoben. Ein Beobachter sah vom Objectiv des Collimators aus nach dem Spalt und gab an, wann er bei seitlicher Stellung des Auges das Licht links und rechts nicht mehr sah. Der Abstand l dieser beiden Punkte war 2,2 cm, dann ist:

$$h/e = l/a = \frac{2,2}{35,0} = 0,063.$$

Nehmen wir in erster Annäherung das Cosinusgesetz¹⁾ als gültig für die Ausstrahlung an, so können wir die wirklich auf jeden Punkt des Spaltes strahlende halbcylindrische Oberfläche des Drahtes ersetzen durch das Rechteck $\gamma\delta = f$.

Es sei die von 1 qcm ausgestrahlte Energiemenge E , dann liefert die Fläche f insgesamt eine Energiemenge Ef .

Ist die Breite des Spaltes s , so fällt auf die Längeneinheit desselben ein Theil, der sich zu der Gesamtstrahlung verhält wie die der Längeneinheit entsprechende Spaltfläche

1) Die Gültigkeit des Cosinusgesetzes kann aus theoretischen Gründen wohl berechtigten Zweifeln unterworfen werden. Man leitet dasselbe bekanntlich in der Weise ab, dass man als strahlende Menge die in einem Parallelepiped enthaltene ansieht, dessen Basis die strahlende Fläche ist und dessen eine Kante das Stück der Verlängerung der untersuchten Strahlen bildet, welches gleich der Tiefe ist, aus der überhaupt noch Strahlen herauskommen. Die in diesem Parallelepiped gelegenen Theilchen sind es nun aber gar nicht, welche die in der betreffenden Richtung austretenden Strahlen liefern, da bei der Einführung derselben die Brechung aus Metall in Luft vernachlässigt worden ist, auf deren Existenz schon vor dem direkten Nachweise durch Hrn. A. Kundt (Wied. Ann. 36, p. 825. 1889) die starke Polarisation des austretenden Lichtes hinwies. Weitere experimentelle Untersuchungen müssen den hieraus resultierenden Widerspruch zwischen Theorie und den das Cosinusgesetz bestätigenden Beobachtungen von Hrn. Möller (Wied. Ann. 26, p. 266 1883) aufklären.

s.1 zu der halben Oberfläche einer mit dem Radius η beschriebenen Kugel. (In die experimentell bestimmte Grösse E tritt nur die nach aussen und nicht die nach dem Inneren des Drahtes gestrahlte Energiemenge.) Dieser Bruchtheil ist $s/2\pi\eta^2$.

Es strahlt also auf die Längeneinheit des Spaltes von der Fläche f des glühenden Platindrahtes eine Energiemenge:

$$A = \frac{s}{2\pi\eta^2} Ef = \frac{\eta h}{e} \delta \frac{s}{2\pi\eta^2} E = \left(\frac{h}{e}\right) \frac{\delta \cdot s}{2\pi\eta} \cdot E.$$

Bei unseren Versuchen war:

$$h/e = 0,063, \quad \delta = 0,026 \text{ cm}, \quad \eta = 4,4 \text{ cm},$$

also:

$$A = 0,063 \cdot \frac{0,026}{2\pi \cdot 4,4} s \cdot E = 0,046 s \cdot E.$$

b) Wir berechnen jetzt einen analogen Ausdruck für die auf den Spalt gesandte Energie bei einer flächenförmig ausgedehnten Lichtquelle, wie der Amylacetatlampe oder der mit Natrium gefärbten Flamme des Bunsenbrenners, welche so nahe an dem Spalt steht, dass der durch das Diaphragma des Collimators und einen Punktes des Spaltes gelegte Kegel in seiner Verlängerung bis zur Flamme ganz von leuchtenden Theilchen erfüllt ist.

Der von dem Diaphragma ausgehende, durch einen Punkt des Spaltes gehende Kegel schneidet die Flamme in einem Kreise; befindet sich die Flamme im Abstande η' vom Spalt und ist δ' der Durchmesser des Kreises, so ist die strahlende Fläche:

$$\frac{\pi}{4} \delta'^2 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2.$$

Sendet ein Quadratcentimeter eine Energiemenge E' aus, so liefert unsere Fläche eine Energiemenge:

$$\frac{\pi}{4} \left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2 E'.$$

Von dieser gelangt wieder auf die Längeneinheit des Spaltes ein Bruchtheil $s/4\pi\eta'^2$. Wir müssen hier durch die ganze Kugeloberfläche dividiren, da die Natriumflamme für ihre eigenen Strahlen durchlässig ist. Es ist also die wirklich auf den Spalt fallende Energiemenge:

$$A' = \frac{s}{4\pi\eta'^2} \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2 E' = \frac{s}{16} \left(\frac{h}{e}\right)^2 E' = 0,0325 s E'.$$

Der Abstand η' fällt also aus dem Endresultat heraus, da die strahlenden Flächen wie die Quadrate der Abstände wachsen. Wir können sagen, dass die Grösse A' der von der gesammten Energie durch das Diaphragma gelangende Bruchtheil ist. Streng genommen müsste noch dem Umstande Rechnung getragen werden, dass die Flamme nicht ein von zwei parallelen, sehr grossen Flächen begrenzter Raum ist, sondern einen Cylinder darstellt. Indess sind die dadurch bedingten Vernachlässigungen gegenüber den sonst eintretenden Fehlerquellen verschwindend klein. Ferner ist vernachlässigt worden, dass der Spalt nicht ein Stück der Kugel ist, sondern auf einer Tangentialfläche liegt.

c) Für das Verhältniss der Energien, die von einer ausgedehnten Lichtquelle und einer linienförmigen schmalen auf den Spalt gelangen, erhalten wir demnach:

$$\frac{A'}{A} = \frac{1}{16} \left(\frac{h}{e} \right) \frac{2\pi\eta}{\delta} \frac{E'}{E} \quad \text{oder} \quad \frac{E'}{E} = 16 \left(\frac{e}{h} \right) \frac{\delta}{2\pi\eta} \frac{A}{A'}.$$

Bei den Dimensionen unseres Apparates wird im speziellen:

$$\frac{E'}{E} = 0,24 \frac{A'}{A}, \quad \text{also:} \quad E' = 0,24 \frac{A'}{A} \cdot E.$$

Das Verhältniss der Energie einer Lichtquelle mit continuirlichem Spectrum und der des Platindrahtes an einer bestimmten Stelle des Spectrums erhalten wir ohne weiteres aus den Ablesungen am Photometer. Wir haben oben gesehen, dass die Helligkeit des Platins 1,827 mal grösser ist, als die der Amylacetatlampe für das Gelb in der Nähe der *D*-Linie. Also ist:

$$\begin{aligned} A/A' &= 1,827, \\ A'/A &= 0,547, \end{aligned}$$

und wir erhalten für die Energie der Flächeneinheit der Amylacetatlampe, ausgedrückt in der des glühenden Platins für das Gelb:

$$E' = 0,24 \cdot 0,547 E = 0,13 E.$$

Vergleichung von Natriumflamme und glühendem Platin.

24) Nach dieser Bestimmung können wir weiter die Helligkeit der Amylacetatlampe für das Gelb mit der einer

nach der Methode von Hrn. Ebert¹⁾ durch Natrium gefärbten Gasflamme und somit letztere auch mit der Helligkeit des Gelb des glühenden Platins vergleichen.

Wollen wir sodann das Verhältniss der allein den gelben Natriumlinien entsprechenden Strahlung der Natriumflamme und der Gesamtenergie der Strahlung des glühenden Platin-drahtes ermitteln, so müssen wir zunächst das Verhältniss der letzteren zu der nur auf einen bestimmten Theil des Gelb kommenden Strahlung desselben ableiten.

Wir bedienen uns hierzu der Resultate von Mouton²⁾, indem wir, wohl mit Recht, annehmen, dass die Temperatur des Platindrahtes bei unseren absoluten Messungen der des Platindrahtes des Hrn. Mouton in der Bourbouzelampe nahe gleich war.

Wenn dies nicht genau der Fall ist und damit auch die Endwerthe nicht ganz richtig werden, so wird doch die Grössenordnung derselben hierdurch in keinem Falle geändert.

Um den Theil der ausgestrahlten Energie zu erhalten, der auf einen bestimmten, in der Nähe der *D*-Linie gelegenen Spectralbezirk kommt, wurde folgendermassen verfahren. Auf Papier wurde nach den Zahlen von Mouton die Curve gezeichnet, welche die Vertheilung der Energie als Function der Wellenlänge darstellt. Die Wellenlängen waren gemessen in 1μ , die Energien in einer beliebigen Einheit. Durch Division des Gewichtes g eines Stückes des Curvenpapiers

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 345. 1887.

2) Mouton, Compt. Rend. 89. p. 295. 1879; Beibl. 3. p. 868. 1879. Die folgende Berechnung geht selbstverständlich von der Annahme aus, dass wir in dem Bolometer oder der Thermosäule die gesamte ausgestrahlte Energiemenge erhalten oder dass die Bolometersubstanz auch noch die äussersten infrarothen Strahlen absorbiert. Es liesse sich das experimentell prüfen, wenn man die bolometrisch bestimmte Energiecurve vergleiche mit der gesammten, durch Widerstand und Intensität gemessenen Energieausgabe. Ich hätte gern für den von mir zu Grunde gelegten Draht selbst die Energievertheilung bestimmt; bei den sehr ungünstigen Verhältnissen des Erlanger Instituts war dies leider bis jetzt nicht möglich; dasselbe ist so ausnehmend feucht, dass die Aufstellung von Steinsalzprismen u. dgl. zum Zwecke längerer Versuchsreihen unmöglich ist.

von bekannter Oberfläche durch das Gewicht G des von der Curve und der Abscissenaxe begrenzten Stückes ergab sich für den Bruchtheil der gesammten Energie, welcher der Flächeneinheit entspricht:

$$\alpha = \frac{g}{G}.$$

In unserem Falle war:

$$\alpha = 0,0283.$$

Machen wir den Spalt so weit, dass er von homogenem Licht von der Wellenlänge λ beleuchtet im Spectrum eine der Wellenlängendifferenz Δ an dieser Stelle entsprechende Breite besitzt, und lassen wir ihn nun von weissem Licht bestrahlen, so erhält jeder Punkt an derselben Stelle Strahlen zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + \Delta$.

Ist die der Wellenlänge λ zukommende Ordinate in der Energiecurve y , die $\lambda + \Delta$ zukommende y_1 , so ist, da Δ stets klein ist, die von den Ordinaten y und y_1 , der Curve und der Abscissenaxe eingeschlossene Fläche den Inhalt:

$$F = \frac{y + y_1}{2} \cdot \Delta$$

und die ihr entsprechende Energie ist:

$$\alpha \cdot \frac{y + y_1}{2} \cdot \Delta.$$

Die Breite Δ des von der Natriumflamme beleuchteten Spaltes betrug bei unseren Versuchen 0,22 des Abstandes der Natrium- und Lithiumlinie im Spectrum; die Wellenlänge der Natriumlinie ist 0,59, die der Lithiumlinie 0,67. Auf jeden Punkt des Spectralbildes fallen dann Strahlen zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0,59$ und $\lambda + \Delta = 0,59 + (0,67 - 0,59) \cdot 0,22 = 0,6076$. Ferner entsprechen den Abscissen 0,59 und 0,6076 die Ordinaten $y = 11,35$ und $y_1 = 13,33$, die oben erwähnte Fläche ist also:

$$F = \frac{11,35 + 13,33}{2} \cdot 0,0176 = \frac{24,68}{2} \cdot 0,0176.$$

Dieser Fläche entspricht aber ein Bruchtheil ξ der Gesamtenergie von:

$$\xi = 0,0283 \cdot \frac{24,68}{2} \times 0,0176 = 0,00180 = \frac{1}{556}.$$

Haben wir also aus Messungen in unserem Apparat die dieser bestimmten Spaltbreite entsprechende Energie ermittelt, so ist es für die Natriumflamme die gesammte, für den Platindraht nur $1/556$ der gesammten ausgestrahlten Energie.

A' und A sind die gemessenen Helligkeiten der Natriumflamme und des Platindrahtes, bezogen auf die Amylacetatlampe; sie sind proportional den Quadraten der Cotangentialen der Ablesungen am Photometer:

$$A' = \text{Const.} \operatorname{ctg}^2 \alpha', \quad A = \text{Const.} \operatorname{ctg}^2 \alpha,$$

wo die Constante bei A' und A denselben Werth hat. Daraus folgt:

$$\frac{A'}{A} = \frac{\operatorname{ctg}^2 \alpha'}{\operatorname{ctg}^2 \alpha},$$

also ist:
$$A' = 0,24 \frac{\operatorname{ctg}^2 \alpha'}{\operatorname{ctg}^2 \alpha} \cdot \xi \cdot E.$$

In unserem Falle war:

$$\alpha = 36^\circ 30', \quad E = 4,7 \quad \text{und} \quad \xi = 1/556, \quad \text{sodass:}$$

$$A' = 0,24 \cdot \frac{4,7}{556} \frac{\operatorname{ctg}^2 \alpha'}{\operatorname{ctg}^2 36 \frac{1}{2}} = 0,00203 \frac{\operatorname{ctg}^2 \alpha'}{\operatorname{ctg}^2 36 \frac{1}{2}} \text{ cm g sec Cal.}$$

Gesamtemissionsvermögen von 1 g Natrium in absolutem Maasse.

25) Um zunächst die Abhängigkeit der Lichtemission von der in der Volumeinheit enthaltenen Menge Natriumchlorid zu prüfen, wurden zwei Natriumchloridlösungen in der von Hrn. Ebert angegebenen Weise in einer Flamme in ganz gleicher Weise zerstäubt. Dieselben enthielten in 1 ccm, resp.

- a) $M = 0,0304$ g Natrium, b) $M_1 = 0,0132$ g Natrium.

Ihre Dichtigkeit ist fast Eins.

Dem Spalt gegenüber wurde eine Stelle der Flamme gebracht, wo sie im ganzen Querschnitt gleichförmig erscheint. Ihr Durchmesser ist daselbst 2 cm.

Die Ablesungen α' am Photometer und die entsprechenden $\operatorname{ctg}^2 \alpha'$ waren bei

- a) $\alpha' = 31^\circ, \quad \operatorname{ctg}^2 \alpha' = 2,770,$
- b) $\alpha'_1 = 42^\circ, \quad \operatorname{ctg}^2 \alpha'_1 = 1,233.$

Es verhält sich also sehr nahe:

$$M : M_1 = \operatorname{ctg}^2 \alpha' : \operatorname{ctg}^2 \alpha'_1,$$

nämlich: $0,0304 : 0,0132 = 2,770 : 1,233$.

Die Helligkeit wächst also nahe proportional dem Salzgehalt, wie das auch Hr. Gouy¹⁾ gefunden hatte.

Für Lösungen von Natriumcarbonat, die in der Volumeneinheit gleiche Mengen Natrium enthielten, wie die obigen Natriumchloridlösungen, fanden sich gleiche Helligkeiten.

26) Wir berechnen jetzt die Quantität Natrium, die bei der ersten dieser Lösungen die beobachtete Helligkeit und die entsprechende Energiemenge liefert.

Durch den Brenner gehen in einer Minute²⁾ 2100 ccm Gasgemisch. Die Geschwindigkeit an dieser Stelle ist daher:

$$\frac{2100}{3,14 \cdot 1^2} = 670 \text{ cm.},$$

d. h. in jeder Minute geht eine Gassäule von 670 cm Länge am Spalt vorbei. In 30 Minuten wurden 1,025 g zerstäubt, also in einer Minute 0,034 g. In einer Säule von der Höhe von 1 cm und 2 cm Durchmesser sind also enthalten:

$$\frac{0,034}{670} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g},$$

und in 1 ccm: $\frac{5 \cdot 10^{-5}}{3,14} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ Flüssigkeitsstaub.

Entsprechend der gewählten Concentration enthält 1 ccm der Flamme:

$$4,8 \cdot 10^{-7} \text{ g Natrium.}$$

Wir berechnen nun die Natriummenge in einem Paralleliped von der Höhe und Breite 1, also der Einheit der strahlenden Fläche, und der Flammendicke 2 cm als Tiefe, d. h. von 2 ccm; in ihm sind enthalten rund:

$$9,6 \cdot 10^{-7} \text{ g Natrium.}$$

Diese Menge von $9,6 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ Natrium strahlt also die Energiemenge:

$$E' = 0,00203 \frac{\operatorname{ctg}^{231}}{\operatorname{ctg}^{236\frac{1}{2}}} = 0,00308 \text{ cm g sec Calorien in der Secunde aus.}$$

1) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 18. p. 5. 1879.

2) Vgl. hierzu H. Ebert, Wied. Ann. 34. p. 83. 1888.

Das gesammte Emissionsvermögen des Natriums d.h. die von 1 g Natrium in den beiden gelben Linien in der Bunsen'schen Flamme ausgestrahlte Energie menge beträgt demnach:

3210 g Calorien pro Secunde,

von denen bei der freilich nicht ganz richtigen Annahme gleicher Helligkeit der beiden Linien auf jede rund 1600 g Calorien pro Secunde kommen.

Ein Atom Natrium, das $1,7 \cdot 10^{-21}$ g wiegt, sendet in der Secunde aus:

$5,5 \cdot 10^{-18}$ g Calorien.

27) Wir fanden früher, dass 1 g Platin insgesammt $2,2 \cdot 10^4$ g Calorien in der Secunde ausstrahlt, jetzt finden wir, dass bei dem Natrium für die beiden isolirten Spectrallinien allein derselbe Werth $3,2 \cdot 10^3$ beträgt, also gar nicht so sehr viel weniger. Es ist gleichsam die ausgesandte Energie, die bei dem Platin über das gesammte Spectrum vertheilt ist, bei dem Natrium in den beiden Linien zusammengedrängt. Zu der Energie der gelben Strahlen kommen beim Natrium übrigens noch diejenigen der nach den Versuchen von Hrn. Ed. Becquerel¹⁾ vorhandenen infraröthen Strahlen, sodass das gesammte Emissionsvermögen des Natriums für alle Strahlengattungen zusammen grösser ist, als $3,2 \cdot 10^3$.

Wahres Emissionsvermögen von 1 g Natrium, Vergleichung mit dem des Platins. Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes.

28) Aus den Daten für das gesammte Emissionsvermögen des Natriums und den Breiten der Natriumlinien können wir das wahre Emissionsvermögen für die Einheit der Breite im Spectrum (vgl. p. 193) erhalten für 1 g Natrium.

Wir brauchen dazu nur die ausgesandte Energie zu dividiren durch die Breite einer Natriumlinie; diese ist nach Versuchen mit einem Gitter (siehe unter 32 p. 218) $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Mitten der beiden Natriumlinien, also $0,15 \mu\mu$. Das wahre Emissionsvermögen ist also, wenn wir für die Wellenlänge als Einheit $1 \mu\mu$ zu Grunde legen:

$$s_{Na} = \frac{1600}{0,15} = 10700,$$

1) Ed. Becquerel, Compt. rend. 99. p. 374. 1884; Beibl. 8. p. 819. 1884.

d. h. 1 g Natrium würde in einem Spectralbezirk von der Breite von $1 \mu\mu$ in 1 Secunde 10700 g Cal. oder rund $1,1 \cdot 10^4$ aussenden, wenn auf diesem ganzen Bereich die Helligkeit die gleiche wäre.

29. Wir können ferner das wahre Emissionsvermögen des Natriumdampfes mit dem des festen Platins vergleichen. Wie oben p. 210 ergibt sich, da die Ordinate der Energiecurve des Platins an der der Natriumlinie entsprechenden Stelle 11,35 ist, die innerhalb des Spectralbereiches von der Breite $1 \mu\mu$ vom Platin ausgestrahlte Energie E :

$$\xi E = 0,0283 \cdot 11,35 \cdot 0,001 \cdot E = 9,4 \cdot 10^{-5} E.$$

Also sendet (vgl. p. 203) 1 g Platin in diesem Bereich aus $9,4 \cdot 10^{-5} \times 2,2 \times 10^4 = 2,1$ Cal. Das Verhältniss der wahren Emissionsvermögen von Natrium s_{Na} und Platin s_{Pt} ist also pro Gramm:

$$\frac{s_{Na}}{s_{Pt}} = \frac{1,1 \cdot 10^4}{2,1} = 5 \cdot 10^3.$$

Das des Natriums ist also weit grösser als das des Platins.

30) Eine Platinschicht von 1 qcm Oberfläche und 10^{-5} cm Dicke, die $2 \cdot 10^{-4}$ g Platin enthält, ist fast undurchsichtig.

Nach dem Kirchhoff'schen Gesetz müsste demnach eine Schicht von Natriumdampf, die bei gleicher Oberfläche entsprechend dem grösseren Emissionsvermögen für ihre eigenen Strahlen weniger Substanz enthielte, ebenfalls undurchsichtig sein, d. h. eine Schicht, die pro Quadratcentimeter enthält:

$$\frac{2 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^3} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ g Na.}$$

In der von uns untersuchten Natriumflamme sind in einer Schicht von 1 qcm Oberfläche vorhanden $6,9 \cdot 10^{-7}$ g, also etwa zwanzigmal so viel, als zur Erzeugung einer eben solchen Undurchsichtigkeit wie bei dem Platin erforderlich sein müsste. Es müsste also, falls das Kirchhoff'sche Gesetz hier anwendbar wäre, die Flamme für die gelben Strahlen ganz undurchlässig sein. Wirklich zeigt sich bei einer solchen Flamme eine Umkehrung, d. h. in der Mitte

jeder der hellen Natriumlinien tritt eine dunkle auf, wenn ein weisser Lichtstrahl dieselbe durchsetzt, indess ist doch die Absorption wohl nicht so gross, als man nach dem Kirchhoff'schen Satze erwarten sollte, da die dunkle Linie auf die Mitte allein beschränkt ist. Demnach würden in der Natriumflamme Luminesenzphänomene neben den gewöhnlichen Leuchtphänomenen auftreten. In der That spielen sich ja auch äusserst verwickelte chemische Processe in einer solchen Flamme ab, weitere Versuche sollen dies genauer aufklären.

Directe Vergleichung des gesammten und wahren Emissionsvermögens von Platin und Natrium.

31) Hieran anschliessend, wurde noch eine Versuchsanordnung benutzt, die bei späteren Untersuchungen mehrfach Anwendung finden soll.

Es wurde in ein und derselben Flamme Natrium zerstäubt, und ein Platindraht zum Glühen erhitzt und die Helligkeit beider mit derjenigen der Amylacetatlampe verglichen.

Dazu diente folgender Apparat Fig. 3. In dem Inneren eines Ebert'schen Brenners¹⁾ *B* war bei *a* ein dünner, 0,26 mm dicker Platindraht befestigt; er hat also dieselbe Dicke, wie der früher untersuchte, der durch den Strom erhitzt wurde; an seinem oberen Ende war er an einem kleinen Haken befestigt, welcher an dem einen Arm eines um dessen hoch- und niederzustellende horizontale Axe *e* drehbaren Hebels *cd* angehängt war. Derselbe wurde auf der anderen Seite durch das Gewicht *f* belastet, um den Draht beim Glühen zu strecken.

Zunächst wurde nur Wasser zerstäubt, die Flamme war farblos und man mass die Helligkeit des Platindrahtes. Sollte dann das Natrium untersucht werden, so wurde der Draht durch eine kleine Drehung am Statif aus dem Gesichtsfeld herausgedreht, die Natriumlösung zerstäubt und für diese die Messungen angestellt.

Dieselben ergaben, dass das Verhältniss der Helligkeit des Platindrahtes zu der der Natriumflamme fast das gleiche

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 345. 1887.

war, wie bei den früheren Versuchen, bei denen der Draht durch den Strom zum Glühen erhitzt wurde. Eine Mittheilung der Einzelwerthe hat hier zunächst keine Bedeutung.

In ganz derselben Art wurden Versuche mit Lösungen von Strontiumchlorid, das ein Bandenspectrum liefert, angestellt, und zwar wurden den obigen Natriumchloridlösungen äquivalente zerstäubt. Dabei ergab sich die gesammte Helligkeit von derselben Ordnung wie die der Natriumflamme, was sich schon aus der sehr starken Färbung der Flamme schliessen lässt.

Hier vertheilt sich also nahe dieselbe gesammte ausgestrahlte Energie auf eine Reihe von Banden.

32) Wir wollen nun noch das Verhältniss des wahren Emissionsvermögens zweier Lichtquellen bestimmen. Dazu stellen wir folgende Betrachtungen an.

Haben wir eine schmale Spectrallinie, deren Grenzwellenlängen λ_1 und λ_2 sind, und untersuchen dieselbe zunächst mit einem Spectralphotometer von *geringer* Dispersion, so erscheint sie im Spectrum so breit wie der Spalt. Die Dispersion sei so gewählt, dass den beiden Rändern des Spaltes im Spectrum Stellen entsprechen λ und $\lambda + \Delta$. Vergleichen wir dann mittelst dieses Spectralphotometers die Helligkeit der Spectrallinie λ und eines continuirlichen Spectrums, so fallen auf jede Stelle in dem Bilde des Spaltes, welches dem Linienspectrum entspricht, Strahlen zwischen λ_1 und λ_2 , in dem Bilde des Spaltes, welches das continuirliche Spectrum hervorruft, Strahlen, die zwischen λ und $\lambda + \Delta$ gelegen sind. Sind die der Wellenlänge λ entsprechenden ausgesandten Intensitäten in beiden Fällen bez. i' und i'' , so sind die Gesamtintensitäten J_1 und J_2 im ersten und im zweiten Bild:

$$J_1 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i' d\lambda \quad \text{und} \quad J_2 = \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta} i'' d\lambda.$$

Die Grössen i' und i'' sind proportional den wahren Emissionsvermögen; das Verhältniss der Intensitäten ist daher:

$$V = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i' d\lambda : \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta} i'' d\lambda.$$

Im einfachsten Fall können wir annehmen, dass i' und i'' constant sind, d. h. dass die Spectrallinie zwischen λ_1 und λ_2 , ebenso wie das continuirliche Spectrum zwischen λ und $\lambda + \Delta$ überall die gleiche Helligkeit besitzen, dann ist:

$$V = \frac{i'}{i''} \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\Delta}.$$

Das beobachtete Intensitätsverhältniss ist also proportional dem Verhältniss der wahren Emissionsvermögen, multiplicirt mit $(\lambda_2 - \lambda_1) / \Delta$.

Wir können i'/i'' direct bestimmen, wenn wir mit einem Spectralphotometer beobachten, welches eine *so grosse* Dispersion besitzt, dass auch die Linie als continuirliches Band auftritt, denn dann erscheint von homogenem Licht beleuchtet der Spalt in einer Breite, die beträchtlich kleiner ist als das Spectralbild der Linie, sie verhält sich wie ein Stück eines continuirlichen Spectrums; an Stelle von $\lambda_2 - \lambda_1$ tritt Δ und zwar um so genauer, je grösser die Dispersion ist und das im Apparat gemessene Helligkeitsverhältniss ist i'/i'' selbst.

Um nun für eine Natriumflamme und die Amylacetatlampe das Verhältniss von i'/i'' zu finden, wurde folgende Anordnung getroffen. Der Spectralapparat bestand aus zwei, Hrn. Ebert gehörenden, Fernrohren und einem ebenen Rowland'schen Gitter. Das Collimatorfernrohr war mit einer symmetrisch zu verengenden Spaltvorrichtung versehen, hatte eine Oeffnung von 65 mm und eine Focallänge von 1 m, das Beobachtungsfernrohr eine Oeffnung von 75 mm und eine Focallänge von 1 m. Das Gitter hat eine getheilte Fläche von 46×36 mm und zeichnet sich durch sehr grosse Definition aus. Der Spalt wurde sehr eng gemacht.

Zu den Helligkeitsbestimmungen wurde vor die eine Hälfte des Spaltes ein totalreflectirendes Prisma gestellt; auf die unbedeckte Spectralhälfte fiel das von einer Bogenlichtlampe kommende Licht, nachdem es zwei gegeneinander verstellbare Nicol'sche Prismen durchsetzt hatte. Durch das totalreflectirende Prisma gelangte das von einer Natriumflamme, bez. einer Amylacetatlampe ausgesandte Licht in den Apparat. Man brachte zunächst die Natriumflamme vor dasselbe, stellte auf die stark verbreiterten Natriumlinien des vierten Gitterspectrums durch Drehen des Gitters

ein und schwächte das Spectrum der Bogenlichtlampe so lange durch Drehen des einen Nicols, bis dasselbe an der Stelle der Natriumlinie gerade so hell erschien wie diese selbst.

Dann ersetzte man die Natriumflamme durch die Amylacetatlampe und stellte auf das Gelb des ersten Beugungsspectrums ein. Da das Licht der electrischen Lampe hierbei sehr viel heller als das der Amylacetatlampe erschien, so wurde ersteres durch Rauchgläser von bekanntem Schwächungscoeffizienten weiter geschwächt, bis die Helligkeit in beiden Spectren gleich gross war. Eine directe Vergleichung des Amylacetatlampenlichtes mit dem Licht der Natriumlampe im vierten Spectrum war deshalb nicht möglich, weil die Helligkeit des ersteren im vierten Spectrum bis gerade an die Sichtbarkeitsschwelle erniedrigt war. Da aber für alle continuirlichen Lichtquellen der Grad der Schwächung beim Uebergang von einem Spectrum zu einem andern der gleiche ist, und alle continuirlichen Spectren in gleichem Maasse verbreitert werden, so muss das Helligkeitsverhältniss von Amylacetat zu Bogenlicht in den Spectren verschiedener Ordnung dasselbe sein. Ein einfacher Versuch bestätigte dies auch. War im ersten Spectrum durch Einschalten der Rauchgläser eine gleiche Helligkeit des Bogen- und Amylacetatlichtes erzeugt, so blieb dieselbe auch bestehen, wenn man zum zweiten und dritten überging.

Die Vergleichung der Helligkeiten von Bogenlicht- und Amylacetatlampe fand übrigens an einer ein wenig vom Gelb nach dem Grün zu liegenden Stelle statt, um nicht durch das im Flammenbogen enthaltene Natriumlicht gestört zu werden.

Die Versuchsresultate sind die folgenden:

Die Breite einer jeden der Natriumlinien ergab sich zu $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Mitten derselben. Die Helligkeit fällt von der Mitte zunächst schnell ab, dann aber sehr langsam und am Rande wieder schneller. Die Messungen wurden etwa in einem Abstande von dem Rande gleich $\frac{1}{4}$ der Breite angestellt.

Nachdem die Helligkeit der Bogenlampe zunächst durch Drehen der Nicols gleich der der Natriumflamme gemacht worden ist, musste diese noch auf $\frac{1}{34}$ abgeschwächt werden, damit sie so hell wie die Amylacetatlampe erscheint. Die

Helligkeit unserer Natriumlampe ist also für Strahlen, die etwa um $\frac{1}{4}$ der Breite der Natriumlinie von ihrem Rande entfernt sind, 34 mal grösser, als die der Amylacetatlampe an der entsprechenden Stelle.

Wir können jetzt aber auch die obige Gleichung auf die Versuche von p. 212 anwenden, bei denen die Helligkeit der Amylacetatlampe mit der der Natriumflamme verglichen wurde. Wir beziehen i' auf das Natrium, i'' auf die Amylacetatlampe.

Bei den Natriumdoppellinien ist die Breite einer jeden $\frac{1}{4}$ des Abstandes der Mitten von beiden, also die Gesamtbreite beider zusammen $\frac{1}{2}$ dieses Abstandes, der Abstand der Mitten ist bekanntlich $0,0006 \mu$, demnach ist die Grösse $\lambda_2 - \lambda_1 = 0,0003 \mu$, ferner ergab sich $V = 2,7$, als $A = 0,0176 \mu$ (p. 210) war, es ist also:

$$\frac{i'}{i''} = 2,77 \times \frac{0,0176}{0,0003} = 162.$$

Die directe Bestimmung ergab für eine Stelle etwa $\frac{1}{4}$ von dem Rande der schwächsten Linie $i'/i'' = 34$.

Aus dem Unterschied der beiden Zahlen, die der Grössenordnung nach zusammenfallen, ergibt sich, dass die obige Annahme über die Vertheilung der Helligkeit nicht streng richtig ist, sondern dass die Helligkeit in der Natriumlinie nach der Mitte sehr schnell ansteigt, was auch durch den directen Augenschein bestätigt wird. Darauf weist ferner die Möglichkeit hin, dass trotz der Breite der Spectrallinien Interferenzen mit Gangunterschieden bis zu mehr als 100 000 Wellenlängen auftreten können, wie sie von verschiedenen Seiten beobachtet sind etc.

Allgemeine Betrachtungen über wahres und gesammtes Emissionsvermögen von Spectrallinien.

33) Anknüpfend an diese Untersuchungen möchte ich, ehe ich zur Besprechung der Berechnung des Leuchtenergieinhaltes übergehe, noch auf einige Fragen aufmerksam machen, bei denen der Unterschied zwischen dem gesammten und wahren Emissionsvermögen oder den ihnen entsprechenden Helligkeiten im sichtbaren Spectrum in Betracht kommt.

Besonders deutlich tritt der Unterschied zwischen wahrer

und gesammter Helligkeit hervor bei einer Vergleichung von Bandenspectren, wie sie etwa die Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle, und den Linienspectren, wie sie die Alkalimetalle selbst zeigen. Die gesammte Emission in den Banden- und Linienspectren ist, wie oben erwähnt, nahezu dieselbe, die wahre der Linienspectren aber eine sehr viel grössere als die der Bandenspectren, denn bei einer Dispersion, die die Banden bereits zu continuirlichen, relativ lichtschwachen Streifen auszieht, sind die Linien noch scharf und hell. Hat man weiter in demselben Spectrum helle und weniger helle Linien, so brauchen letztere noch durchaus nicht einer kleineren wahren Emission zu entsprechen, wenn nicht die helleren auch die schmäleren sind. Diese beiden Umstände kommen z. B. bei der Umkehrung von Linien sehr in Frage, da die Absorption der wahren Emission entspricht.

Eine Vergleichung der Helligkeiten von Linien in Spectren, bei denen die Dispersion nicht bis zur Verbreiterung derselben fortgeführt ist, kann uns ferner über die wahren Emissionsvermögen und die damit zusammenhängenden Bewegungsprocesse nur sehr wenig lehren, höchstens so viel, dass an der einen Stelle des Spectrums im ganzen eine grössere Bewegungsenergie vorhanden ist, als an einer anderen. Dies gilt z. B. für die Untersuchungen von Hrn. Lagarde¹⁾ über die gesammte Helligkeit der Wasserstofflinien. Die Steigerung der Helligkeit in den einzelnen Linien bei stärkeren Entladungen kann ebensowohl durch eine Verbreiterung der Linien, also durch ein Hinzutreten neuer Schwingungen zu den ursprünglichen, wie durch eine Steigerung der wahren Helligkeit, also durch eine Vermehrung der Energie der vorhandenen Schwingungen, hervorgerufen werden.

Ermittelung des Leuchtenergieinhaltes.

34) Aus den gefundenen Werthen für die Energien in absolutem Maasse wollen wir versuchen, den Leuchtenergieinhalt L zu bestimmen, der die Leuchtbewegungen bedingt. Nach p. 192 ist $L = E_0/b$, wo E_0 die in der Zeiteinheit ausgesandte Energie bezeichnet (dort steht statt $E_0 i_0$), falls der Zu-

1) H. Lagarde, Ann. de chim. et de phys. (6) 4. p. 218. 1885.

stand des Körpers während derselben der gleiche bleibt, wie am Anfang. E_0 ist bereits durch die im obigen mitgetheilten Messungen ermittelt. Wir müssen ferner die Grösse b kennen, welche die Schnelligkeit des Abklingens eines den lichterregenden Ursachen entzogenen Körpers bedingt.

Die Grösse b erhalten wir offenbar, wenn wir die Intensitäten J_t und J_0 , denen die ausgesandten Energien proportional sind, zu einer Zeit Null und einer Zeit t kennen, nach der Gleichung:

$$J_t = J_0 e^{-bt} \quad \text{oder} \quad b = \log (J_0/J_t)/(t \log e).$$

Zu dieser Berechnung sind natürlich solche Erscheinungen nicht zu verwenden, bei denen wohl eine allmählich verminderte Lichtemission statthat, aber die Abnahme der Helligkeit nicht allein durch die Abnahme der Leuchtbewegungen bedingt ist, sondern die ausgestrahlte Leuchterenergie zum Theil wieder durch andere Processe ersetzt wird.

Dies findet statt bei einem infolge einer Temperaturerhöhung glühenden Körper, der sich durch Strahlung allmählich abkühlt. Denn bei seiner Abkühlung verlieren zwar zunächst die Moleküle durch Strahlung einen Theil der Energie ihrer schwingenden Bewegungen, sinkt aber die Energie der Leuchtbewegung unter den der betreffenden Temperatur entsprechenden Betrag, so wird bei den Zusammenstössen ein Theil derselben aus der Energie der translatorischen Bewegung wieder ersetzt.

Absorbirt ferner der Körper viel Licht, und ist die benutzte Schicht so dick, dass nicht seine sämmtlichen Moleküle nach aussen Strahlen aussenden können, so wird durch Leitung ein Theil der Energie der inneren heisseren, nicht strahlenden Schichten den äusseren, kälteren, durch Strahlung sich abkühlenden zugeführt. In diesen Fällen geht also nicht nur die in Form von Leuchtbewegungen enthaltene Energie verloren, sondern die gesammte Wärmemenge, die dem Körper durch Erwärmung von der Temperatur der Umgebung zu einer anderen höheren zugeführt worden war. Messungen der Abkühlungszeiten, die sich z. B. bei einer Glühlampe von beller Weissgluth bis zur Dunkelheit zu 1,2 Secunden, bei einem weissglühenden 0,3 mm dicken Platindraht zu circa

8 Secunden ergaben, können wir daher nicht ohne weiteres zur Bestimmung unserer Grösse b verwenden.

Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe.

35) Processe, bei denen man eine Aussendung infolge der vorhandenen Leuchtbewegung allein, ohne solche secundäre Umstände, vermuten könnte, sind die Phosphorescenzerscheinungen. Ich habe daher zunächst untersucht, wie weit diese Annahme bei den gewöhnlichen phosphorescirenden Körpern, z. B. den Schwefelcalciumverbindungen, mit den Versuchsergebnissen über das Abklingen der Helligkeit übereinstimmt. Gleichzeitig wurde ermittelt, wie viel von der eingestrahlten Energie wieder als Licht ausgesandt wird.

Als phosphorescirende Substanz diente Balmain'sche Leuchtfarbe, welche dadurch in Plattenform gebracht wurde, dass man ihr Pulver mit wässriger Gelatine anührte und die Mischung auf Glasplatten, die mit einem Papierrand versehen waren, eintrocknen liess. Man erhielt so sehr schöne homogene, dünne Blättchen, die ausgezeichnet phosphorescirent.

Zu den Versuchen wurde folgende Anordnung getroffen. Die von einer Schuckert'schen Bogenlichtlampe L (Fig. 4) kommenden Strahlen fielen auf den Spalt S eines Spectralapparates, die Collimatorlinse C machte sie parallel, dann durchsetzten sie ein Prisma P und eine achromatische Linse A von 1 m Brennweite, welche auf einem zweiten Spalt S_1 ein reelles Spectrum entwarf (das Beobachtungsfernrohr war zur Seite gedreht). Aus diesem Spectrum wurde durch S_1 der besonders stark erregende Theil im Ultraviolett ausgeblendet. Die ihm entsprechenden Strahlen fielen dann auf eine unter 45° gegen den Gang der Strahlen geneigte Platte B von Balmain'scher Leuchtfarbe, die selbst auf einer Glasplatte G befestigt war. Aus dem nach allen Seiten ausgehenden Phosphorescenzlichte wurde durch eine kleine Öffnung ω in einer Blende Q , die den durch S_1 einfallenden Strahlen parallel stand, ein Strahlenkegel ausgeschnitten, den eine Linse L_1 parallel machte. Das Objectiv O eines Zöllner'schen Astrophotometers erzeugte ein scharfes Bild der kleinen Blende, falls diese belichtet wurde. Hat man die Leuchtfarbe zum Phosphoresciren gebracht, so erscheint in dem

Gesichtsfelde des Photometers neben den in ihm erzeugten Vergleichssternen ein scharfes Bild der Blende. Letzteres wird mit ersteren durch das Colorimeter zunächst auf gleiche Farbe und dann bei den Messungen auf gleiche Helligkeit gebracht.

Nach Einstellung der übrigen Theile des Apparates wurde die Platte von Balmain'scher Leuchtfarbe, die lange Zeit im Dunkeln gelegen hatte und selbst im ganz dunklen Zimmer keine Spur von Leuchten mehr zeigte, bei dem Scheine einer nicht merklich erregenden kleinen Ableselampe an ihre Stelle gebracht. Das Licht der electrischen Lampe war durch einen unmittelbar vor die Sammellirse derselben gesetzten Schirm vollkommen abgeblendet. Während dann nach dem Schlag eines Secundenpendels ein Beobachter während einer bestimmten Zeit den Schirm von der Lampe fortnahm und dadurch auf die Leuchtfarbe eine bestimmte Lichtmenge fallen liess, sass der andere vor dem Photometer mit geschlossenen Augen. Sobald der Schirm wieder vorgeschoben war, stellte der letztere möglichst schnell das Photometer so ein, dass die Vergleichsterne und die Leuchtfarbe gleich hell erschienen. Die Zeit, zu der diese Einstellung vollendet war, wurde an einem Chronoskop abgelesen. Diese Einstellungen wurden zu Beginn der Versuche, wo die Helligkeit sich schnell änderte, in kleinen, später, wenn die Änderungen in der Helligkeit langsam erfolgten, in grösseren Intervallen wiederholt. Um auch in den ersten Secunden nach dem Absperrn des erregenden Lichtes die Helligkeit des Phosphoreszenzlichtes möglichst genau ermitteln zu können, wurde die entsprechende Stellung des Nicols am Photometer durch Vorversuche angenähert aufgesucht und dann bei den definitiven Messungen nur die letzte feinste Einstellung schnell vorgenommen. Die Intensitäten i sind infolge der Wahl des Nullpunktes am Photometer (die Vergleichssterne sind für $\alpha=0$ dunkel) proportional mit $\sin^2 \alpha$; wir setzen $i = 10^3 \sin^2 \alpha$.

Es wurde zunächst 1 Secunde belichtet; dann ergaben sich zu den Zeiten z folgende Winkelablesungen α an dem mit dem drehbaren Nicol verbundenen Kreise des Zöllner'schen Photometers:

Reihe I.

t	4"	20"	40"	1' 3"	1' 30"	3'	4'
a^0	9,6	5,0	3,7	3,2	2,5	1,8	1,8
i_1	27,8	7,6	4,2	3,1	1,9	1,0	1,0

Darauf wurde 3 Minuten belichtet. Es war:

Reihe II.

t	3"	15"	25"	40"	55"	1' 10"	1' 40	2'	3'	4'	5'
a^0	24,8	17,1	12,2	8,2	7,3	6,4	5,4	4,7	4,1	3,6	3,6
i_2	17,5	86,5	44,7	20,5	16,1	12,4	8,9	6,7	5,1	3,9	3,9

Diese Zahlen, sowie zahlreiche andere und eine graphische Darstellung der Intensitäten als Function der Zeit zeigen, dass der Abfall von einer bestimmten Helligkeit ab bei einem Blättchen von der Dauer der vorhergehenden Belichtung abhängt. Ist diese nur sehr kurz, etwa 1 Sec. gewesen, so ist der Abfall sehr viel schneller, als wenn die Belichtung längere Zeit angehalten hat, oder sehr intensiv gewesen ist. Bei der Reihe I mit kurzer Belichtung sinkt z. B. die Helligkeit von 27,8 bis 7,6 in 16 Secunden, bei der Reihe II mit langer Belichtung sinkt die Helligkeit von 20,5 bis 8,9 in 60 Secunden etc.

Bei einem *unveränderlichen* Körper, der zum Glühen erhitzt ist, etwa einem glühenden Platindraht, muss die Aenderung der Helligkeit, die von irgend einer Helligkeit J an beobachtet wird, unabhängig sein von der maximalen Helligkeit, die z. B. der Körper hatte, ehe er bei der Abkühlung durch die Helligkeit J hindurchgeht. Die Erscheinungen bei der Leuchtfarbe entsprechen also nicht einer einfachen Aussendung der vorhandenen Leuchtbewegung des Körpers. Wir können also Versuche an Ballmain'scher Leuchtfarbe oder an analogen Körpern nicht zur Bestimmung der Grösse b verwenden.

Versuchen wir, diese Erscheinungen zu erklären, so können wir folgende Annahme machen.

Das auffallende Licht ruft chemische Modificationen in den phosphorescirenden Körpern hervor, die nachher wieder im umgekehrten Sinne durchlaufen werden und dabei eine Lichtentwicklung hervorrufen. Die zunächst an der Oberfläche chemisch veränderte Substanz würde diejenigen Strahlen, welche von der ursprünglichen Modification absorbiert werden, hindurch-

lassen und so immer tiefere Schichten der Wirkung derselben zugänglich machen, gerade ebenso wie z. B. bei dem Quecksilberjodid die gelbe Modification für andere Strahlen durchlässig ist, als die rothe und umgekehrt. Analoge Fälle finden sich bei den verschiedenen Modificationen des Phosphors und Selens etc.

In Bezug auf die chemischen Veränderungen dürfte die Anschauung wahrscheinlich sein, dass das Schwefelcalcium etc. in zwei Modificationen, einer stabilen und einer labilen *A* und *B*, bestehen kann¹⁾. Die Modification *A* wird durch Absorption gewisser Strahlen in die Modification *B* verwandelt, welche allmählich unter Lichtentwickelung sich in *A* zurückverwandelt; je mehr Moleküle *B* in der Volumeneinheit vorhanden sind, um so mehr verwandeln sich auch in der Zeitseinheit in *A*. Da mit stärkerer oder länger dauernder Belichtung die Helligkeit des Phosphoreszenzlichtes steigt, so müssen dabei mehr Moleküle *A* in die Modification *B* übergeführt worden sein und nachher entsprechend mehr Moleküle *B* sich unter Lichtentwickelung zurückbilden. Der Abfall der Helligkeit muss also bei derselben Versuchsreihe zuerst schnell und dann immer langsamer erfolgen, indem die Zahl der noch vorhandenen Moleküle *B* immer kleiner und kleiner wird.

Da die Substanzen schon während der Belichtung phosphoresciren, so muss die Rückbildung auch während derselben vor sich gehen.

Bei andauernder constanter Belichtung bildet sich ein Grenzzustand aus, bei dem die Zahl der Moleküle der Modification *B*, die sich in *A* zurückverwandeln, gleich wird derjenigen, die neu aus *A* entstehen. So lange die Dauer der Belichtung kürzer ist als diejenige, bei der ein Grenzzustand erreicht ist, ruft eine Steigerung der Dauer eine Vermehrung der umgelagerten Moleküle hervor. Die durch die Umwandlung der Moleküle *B* in die Moleküle *A* bedingte Lichtentwickelung wird daher auch entsprechend länger anhalten.

1) Es ist nicht ausgeschlossen, ja wahrscheinlich, dass die Balmain'sche Leuchtfarbe aus einem Gemisch von Körpern besteht, denen je zwei Modificationen entsprechen. Die Betrachtungen bleiben dann dieselben.

Wir haben also einen ganz analogen Fall wie bei der Dissociation unter dem Einfluss der Wärme, die bei einem bestimmten Gleichgewichtszustand ein Ende zu erreichen scheint, das dadurch bedingt ist, dass die Zahl der zersetzenen Moleküle gleich der Zahl der sich bildenden ist. Wie bei den phosphorescirenden Körpern eine zunehmende und abnehmende Lichtzufuhr wirkt, so wirkt in diesem Falle eine Temperaturerhöhung und eine Abkühlung. Wir können also die bei den Dissociationserscheinungen gültigen Schlüsse auf unsere Vorgänge übertragen.

Mit diesen theoretischen Erörterungen stimmen die Versuchsergebnisse überein und zwar zunächst der Verlauf der bei den Messungen erhaltenen Zahlen.

Ist etwa x die Menge der Modification B in der Volumeneinheit, so gilt die Gleichung:

$$-i = c \frac{dx}{dt} = -acx,$$

wo i die Helligkeit, a und c Constanten sind; c gibt an, eine wie grosse Helligkeit sich entwickelt, wenn in der Zeiteinheit die Menge 1 sich umwandelt, während a caeteris paribus die Schnelligkeit der Umwandlung bestimmt.

Durch Integration erhalten wir $x = Ce^{-at}$, wo C eine Integrationskonstante ist, welche der Anfangsintensität proportional ist. Sie selbst hängt davon ab, wie viel Moleküle A in B zur Zeit $t = 0$ überhaupt umgewandelt sind; dann wird:

$$-i = c \frac{dx}{dt} = -acCe^{-at},$$

die Helligkeit muss sich also nach einer Exponentialfunktion ändern, was auch angenähert der Fall ist.

Die Grösse acC bedeutet die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Helligkeit. Für zwei verschiedene Versuchsreihen ändert sich nur die Constante C , und nimmt etwa die Werthe C_1 und C_2 an. Das Verhältniss der Intensitäten i_1 und i_2 zu beliebigen gleichen Zeiten t ist also:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{C_1}{C_2} \frac{ac}{ac},$$

folglich gleich demjenigen zur Zeit Null, also constant.

Beobachten wir zu irgend einer Zeit bei zwei Versuchsreihen Helligkeiten, die sich wie $p:1$ verhalten, so verwandeln sich im ersten Falle p -mal so viel Moleküle B in A , als im zweiten Falle. Dasselbe muss nach den obigen zu allen folgenden gleichen Zeiten der Fall sein. Die in zwei Versuchsreihen zu gleichen Zeiten beobachteten Helligkeiten i_1 und i_2 müssen also in der That stets in demselben Verhältnisse zu einander stehen.

Interpoliren wir aus den oben gegebenen Daten für die Zeiten t die Helligkeiten i_1 und i_2 in den Versuchsreihen I und II , so ergeben sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe von i_2/i_1 .

t	4"	15"	25"	40"	1'
i_1	27,8	13,3	6,2	4,2	3,2
i_2	168	86,5	44,7	20,5	14,8
i_2/i_1	6,0	6,5	7,2	5,0	4,7

Das Verhältniss i_2/i_1 ist so constant, wie dies bei den immerhin schwierigen Beobachtungen zu erwarten ist. Während die Helligkeit auf $1/9$ des ursprünglichen Werthes sinkt, schwankt das Verhältniss i_2/i_1 zwischen 6,0, 7,2 und 4,7 hin und her. Wird die Helligkeit klein, so häufen sich die Schwierigkeiten der Beobachtung und damit die Unsicherheiten der Bestimmung.

Aus dieser Anschauung, dass die Umwandlung einer Modification B in eine andere A die Phosphorescenz liefert, erklärt sich auch, wie durch einige Strahlen des Spectrums zunächst die Phosphorescenz zwar lebhafter gemacht, aber ihre Dauer abgekürzt wird. Es sind offenbar die von der Modification B absorbierten Strahlen, welche dadurch, dass sie eben die Moleküle von B erregen, die Umwandlung derselben unter lebhafterer Lichtentwickelung beschleunigen.

Hierin liegt die Erklärung für folgende Erscheinung. Hr. H. Becquerel¹⁾ bestimmte einerseits die Wellenlängen $\lambda \lambda_1 \lambda_2 \dots$ derjenigen Strahlen im Violett, welche bei verschiedenen Schwefelverbindungen der Erdalkalimetalle, die ja analog zusammengesetzt sind, die Phosphorescenz erregten, und dann die Wellenlängen $\lambda' \lambda'_1 \lambda'_2 \dots$ im Infraroth der-

1) H. Becquerel, Compt. rend. 96. p. 1853. 1883. Beibl. 7. p. 702.

jenigen, welche dieselbe verstärkten; dann war die Reihenfolge der λ und der λ' dieselbe, nur dass den Körpern, denen im Violett ein grösseres λ entsprach, ein kleineres λ' im Infraroth zukam. Die Modificationen $B_1 \dots B_n$ werden jedenfalls bei den verschiedenen Körpern zu einander ähnliche Bezeichnungen haben wie die, aus denen sie entstanden sind $A_1 \dots A_n$. Die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der aus verschiedenen analogen Verbindungen sich bildenden Modificationen zeigen aber dieselbe Reihenfolge wie die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der Ausgangssubstanzen. Daher müssen auch die Absorptionsstreifen der Modificationen A im Violett dieselbe Reihenfolge zeigen, wie die der Modificationen B im Infraroth.

Die Wirkung sehr kleiner Zusätze von Chromoxyd etc. auf die Helligkeit des Phosphoreszenzlichtes kann man daraus erklären, dass diese gleichsam als Sensibilisatoren wirken. Sie nehmen die Strahlen auf, welche die Umwandlung der Modificationen bewirken und übertragen sie auf die mit ihnen zusammengelagerten Moleküle.

Auch andere Phosphorescenzerscheinungen dürften mit solchen molecularen Umlagerungen zusammenhängen, so die Triboluminescenz bei den von Hrn. Prof. Krafft¹⁾ dargestellten kohlenstoffreichen Ketonen, z. B. Pentadecylparatolylketon etc., die der Entdecker so gütig war, mir zur Untersuchung zu überlassen. Zerbricht oder reibt man diese Körper, so tritt eine ausnehmend starke Lichtentwicklung ein.

Bei der Triboluminescenz dieser Körper hat man es zunächst mit einer Phosphorescenz d. h. mit einem ziemlich langen Nachleuchten zu thun. Zerbricht man ein Stückchen derselben im Dunkeln und bewegt dasselbe schnell durch die Luft, so sieht man eine helle Lichtlinie von ziemlicher Länge. Die Ketone zeigen auch bei der Untersuchung im Phosphoroskop ein sehr helles Leuchten. Sie können ferner in zwei Modificationen auftreten, einer bei höheren Temperaturen und einer bei niederen stabilen. Unter dem Einfluss der Wärme, die durch Reibung erzeugt wird, resp. unter dem

1) Kraft, Chem. Ber. 21. p. 2265. 1888. Beibl. 13. p. 19.

Einfluss des Lichtes, bildet sich eine kleine Quantität der bei niederen Temperaturen labilen, bei höheren aber stabilen Modification, die sich dann, nachdem die modificanten Einflüsse zu wirken aufgehört haben wieder in die stabile unter Lichtentwicklung umwandelt. Bringt aber eine solche Umwandlung das Leuchten hervor, so ist in diesen Körpern die Triboluminescenz eine Chemiluminescenz und ebenso die bei ihnen sich zeigende Phosphorescenz.

Interessant ist das Auftreten des Leuchtens hier, weil dabei ein wohl definirter Körper phosphorescirt und nicht ein Gemisch, wie bei den Schwefelcalciumverbindungen.

36. Anschliessend an diese Messungen habe ich das Verhältniss der im Phosphorescenzlicht der Balmain'schen Leuchtfarbe ausgestrahlten Energie zu der eingestrahlten, das Phosphorescenzlicht erregenden Energie zu bestimmen versucht. Beide Energien lassen sich durch die entsprechenden Helligkeiten messen, wenn man der verschiedenen physiologischen Wirkung der Farben Rechnung trägt. Bei der Leuchtfarbe konnte infolge der sehr ähnlichen Farbeneindrücke des erregenden und des erregten Lichtes eine Vergleichung beider mit dem auf ein und dieselbe Weise blau gefärbten Vergleichsstern des Zöllner'schen Photometers vorgenommen werden.

Die Messung, welche mit der § 35 beschriebenen Anordnung durchgeführt wurde, zerfiel in zwei Theile 1) Messung der eingestrahlten Energie und 2) Messung der ausgestrahlten Energie.

1) Die Helligkeit des einfallenden Lichtes ergab sich aus derjenigen des Bruchtheiles desselben, welcher nach Reflexion an einer ebenen Glasplatte G unter 45° , nachdem er durch eingeschaltete Rauchgläser hinlänglich und messbar geschwächt war, in das Photometer gelangte.

Von einer ebenen Glasplatte, die so dick ist, dass nur die Reflexion an der Vorderfläche in Betracht kommt, wird ein Bruchtheil x reflectirt, der sich nach der Fresnel'schen Formel (i ist der Einfallswinkel, r der Brechungswinkel) berechnet:

$$x = \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2} \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}$$

Den Brechungsindex der Glasplatte n setzen wir gleich 1,5, den Einfallswinkel i gleich 45° , dann ist $x = \frac{1}{20}$, sodass von dem gesamten einfallenden Licht $\frac{1}{20}$ in das Beobachtungsfernrohr gelangen würde. Die Schwächung durch die angewandten Rauchgläser belief sich auf $\frac{1}{15000}$. In das Beobachtungsfernrohr kommt also nur $\frac{1}{300000}$ der gesamten auf die Glasplatte fallenden Intensität. Ferner ist die physiologische Empfindlichkeit für den Spectralbezirk des Phosphoreszenzlichtes etwa viermal grösser als für den des erregenden, weiter nach dem Violett gelegenen Lichtes.¹⁾ Die Helligkeit des Letzteren ist also in absoluter Energie viermal grösser als die des Phosphoreszenzlichtes bei demselben Helligkeitsindrucke.

Die Ablesung an dem Photometer ergab für das erregende Licht $\alpha = 6,12^\circ$, die Helligkeit ist proportional $\sin^2 6,12^\circ = 0,011$.

Die Helligkeit, also auch die Energie der erregenden Strahlen bezogen auf die Vergleichslampe in passender Färbung ist also proportional mit:

$$0,011 \times 300000 \times 4 = 13200.$$

Durch den Factor 4 wird der physiologischen Empfindlichkeit für beide Farbeneindrücke Rechnung getragen.

2) Nachdem ein Blättchen, das genau an Stelle der Oberfläche der Glasplatte gelegt war, eine Secunde belichtet war, erhielt man folgende Ablesungen für α' zu den Zeiten t , woraus sich die mit $10^3 \sin^2 \alpha'$ proportionalen Helligkeiten berechnen. Bei $0,3^\circ$ lag der Schwellenwerth der Wahrnehmbarkeit.

t	6''	20''	46'	1' 10'	2'	3'	4'	7'	9'	11'
α'	4,6	2,4	1,7	1,4	1,1	0,8	0,6	0,6	0,5	0,4
$10^3 \sin^2 \alpha'$	6,43	1,75	0,88	0,60	0,37	0,19	0,11	0,11	0,08	0,05

Um die gesamte ausgesandte und auf das Photometer fallende Helligkeit zu finden wurde eine Curve gezeichnet mit den Zeiten als Abscissen und den beobachteten Helligkeitswerthen $10^3 \sin^2 \alpha'$ als Ordinaten. Die während der Belichtungszeit von einer Secunde ausgesandte Energie konnte vernachlässigt werden. Die von der Curve, der Anfangs-

1) Vgl. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 154. 1888.

coordinate und der Abscissenaxe umschlossene Fläche, dividiert durch 10^3 , gab die gesammte ausgestrahlte Helligkeit.

Auf diese Weise ergab sich, dass, wenn die gesammte Lichtentwickelung auf 1 Secunde zusammengedrängt wäre und während derselben constant anhielte, dieselbe in Bezug auf die Vergleichslampe 1,7 betragen würde.

Es handelt sich nun darum, aus der beobachteten Helligkeit, welche der Energie der Strahlen, die in einer bestimmten Richtung, nämlich nach dem Fernrohr hin, ausgesandt werden, entspricht, die gesammte erregte Helligkeit zu ermitteln, die ja der Energie der nach allen Richtungen ausgesandten Strahlen entspricht.

In der Fig. 5 sei s der Spalt, durch welchen das Licht auf die Platte aus Balmain'scher Leuchtfarbe B einfällt, ω die Oeffnung der öfters erwähnten Blende, O die Oeffnung des Objectivs, e die Entfernung desselben von ω , ϵ die Entfernung der Platte B von ω . Der Abstand von B und ω , sowie die Breite des Spaltes waren so gewählt, dass sicher nach allen Punkten des Objectivs O Strahlen von der phosphorescirenden Fläche gelangten. Um dies nachzuweisen, verschob man einen schmalen Spiegelglasstreifen σ , der um 45° gegen e geneigt war, vor dem Objectiv O und überzeugte sich, dass das von demselben in der Richtung des Pfeiles reflectirte Bild des Diaphragmas ebenso hell erschien, möchte der Streifen in der Mitte oder am Rande des Objectives stehen.

Bei der Einstellung der Balmain'schen Platte auf 45° compensirt sich die Verminderung der Erregung jeder einzelnen Stelle derselben infolge ihrer Neigung gegen die erregenden Strahlen durch die vermehrte Grösse der ausstrahlenden Fläche infolge der gleichgrossen Neigung gegen die zum Objectiv gehenden Strahlen, falls wir voraussetzen, dass die strahlende Substanz für das Phosphorescenzlicht vollkommen durchlässig ist.

Der durch einen Punkt der Oeffnung des Diaphragmas ω als Spitze und das Objectiv O als Basis gelegte Kegel schneidet aus der Oberfläche der Balmain'schen Leuchtfarbe ein Stück β und aus der Projection derselben auf die zur Axe des Kegels senkrechte Ebene ein Stück $\mu = O \epsilon^2 / e^2$ aus, welches an Stelle der in das Objectiv ihre Strahlen sendenden Fläche β zu setzen ist.

In unserem speciellen Falle ist der Radius des Objectivs $O = 19$ mm, $e = 180$ mm, $\epsilon = 6$ mm, also ist:

$$\mu = \frac{6^2 \cdot \pi \cdot (19)^2}{(180)^2} = 1,26 \text{ qmm.}$$

Der Radius der Oeffnung der Blende ω ist 0,15 mm, also der Querschnitt derselben $\omega = \pi \cdot (0,15)^2 = 0,0706$ qmm.

Wäre die Fläche B eine einfach spiegelnde, wie bei den Versuchen ad 1, so würde, da die Strahlen von s aus parallel einfallen, nur ein paralleles Strahlenbündel vom Querschnitt ω in der Richtung der Axe in das Objectiv gelangen. Da aber die Fläche B selbst leuchtend ist, so kommen nun durch ω auf das Objectiv Strahlen von der ganzen Fläche β ; somit ist das Verhältniss der in beiden Fällen strahlenden Flächen (statt β ist nach dem Obigen die Projection μ in Rechnung zu setzen) μ/ω .

Von den von jedem Punkt der Fläche B nach allen Richtungen gehenden Strahlen gelangen nur die durch die Oeffnung ω gehenden auf das Objectiv. Die beobachtete Helligkeit ist also:

$$\frac{\omega}{4\pi\epsilon^2} = \frac{1}{6400} \text{ der Gesamtstrahlung,}$$

d. h. sie verhält sich zu derselben wie der Querschnitt ω zu der Oberfläche der Kugel mit dem Radius ϵ .

Die beobachtete Helligkeit des Phosphoreszenzlichts war 1,7, also ist die gesammte:

$$T = 1,7 \cdot 6400 = 10880.$$

Würde von der ganzen Fläche β Licht auch im Fall der spiegelnden Reflexion in das Objectiv gelangen, so würde die Helligkeit μ/ω mal grösser sein, und eine dieser letzteren Helligkeit entsprechende Lichtmenge erregt auch das Phosphoreszenzlicht.

Wir hatten eine Helligkeit des erregenden Lichtes von 13200 Einheiten beobachtet; die Lichtmenge R , welche wirklich die Fläche β erregt hat, ist aber:

$$R = (1,26/0,0706) \cdot 13200 = 235000.$$

Von den einfallenden Energien R waren also in ausgestrahlte verwandelt worden:

$$T/R = 10880/235000 = 0,046,$$

oder rund $1/22$ der gesammten auffallenden Energie ist in ausgesandtes Licht verwandelt.

Dabei ist aber erstens vorausgesetzt, dass die phosphorescirende Substanz für die von ihr ausgehende Strahlung durchlässig ist, und dass ferner das gesammte auffallende Licht in dieselbe eindringt, während doch ein Theil diffus reflectirt wird. Dadurch wird das Verhältniss T/R grösser.

Ein ziemlich grosser Theil der Energie des auffallenden, Phosphorescenz erregenden Lichtes ist also in Energie des ausgesandten Lichtes umgesetzt, der übrige ist entweder in Form von Wärme absorbiert worden oder in den bei der Umlagerung auftretenden Bewegungen nicht wieder als Licht zum Vorschein gekommen.

Eine Durchführung der Rechnung unter Ersetzung der bei der Ableitung auftretenden Ebenen durch Kugeloberflächen etc., wäre bei den sonstigen Fehlerquellen zwecklos.

Methoden zur Bestimmung der Grösse b .

87) Während die Phosphorescenzerscheinungen an Ballmain'scher Leuchtfarbe bei der Bestimmung von b zu keinem Resultate führen können, so gibt eine Reihe von anderen Erscheinungen ein Urtheil über die Grösse von b unter verschiedenen Bedingungen. Die dabei zunächst zu erlangenden Resultate sind im Folgenden aufgeführt. Der stets am Ende jeder Betrachtung stehende Werth von b ist abgerundet, da es sich doch nur um die Grössenordnung derselben handeln kann. Wir benutzen die Gleichung (p. 221):

$$b = \log \left(\frac{J_0}{J_t} \right) / (t \log e).$$

a) Aus den Beobachtungen über die Interferenzstreifen bei hohen Gangunterschieden von Michelson und Morley¹⁾ sind beim Natrium noch nach 200 000 Wellenlängen Gangunterschied Streifen sichtbar, wir können also schliessen, dass nach der Zeit, die der Ausführung von 200 000 Schwingungen für das Natriumlicht entspricht, die Energie noch nicht in den schwingenden Molekülen auf $1/2$ gesunken ist; denn sonst wäre der Intensitätsunterschied in den beiden interferirenden

1) Michelson u. Ed. Morley, Sill. Journ. (3) 34. p. 421. 1887; Beibl. 12. p. 477. 1888.

Strahlenbündeln, die am Anfang und am Ende dieser Zeit ausgesandt sind, zu gross, als dass noch deutliche Interferenzen zu Stande kommen könnten. Dass eine grosse Anzahl von Schwingungen ungestört und ohne grosse Intensitätsabnahme stattfindet, beweist auch das Auftreten scharfer Spectrallinien, indem die dieselben erregenden Schwingungen nur auf den freien Wegstrecken zwischen zwei Zusammenstössen stattfinden können, denn solange die schwingenden Moleküle sich in ihren gegenseitigen Wirkungssphären befinden, werden unregelmässige Schwingungen erzeugt. Aus den Versuchen von Hrn. Ebert¹⁾ folgt ja, dass auf die Verbreiterung der Linien fast allein die Zunahme der Zahl leuchtender Theilchen in der Volumeneinheit von Einfluss ist, ein deutliches Zeichen dafür, dass durch die Zusammenstösse gleichartiger Theilchen die Schwingungsformen complicirter werden.

Setzen wir dann die Wellenlänge des Natriums gleich 0,06 mm, die Schwingungsdauer zu $1/(5 \cdot 10^{14})$ Secunden, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$J_t = \frac{1}{2} J_0 = J_0 e^{-b \frac{200000}{5 \cdot 10^{14}}} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-10}}, \text{ also: } b = 1,74 \cdot 10^9.$$

Der wirkliche Werth ist aber jedenfalls kleiner, indem wohl mehr als 200000 Schwingungen ungestört erfolgen.

b) Hr. Feddersen²⁾ hat im rotirenden Spiegel oscillatorische Entladungen beobachtet, die durch ganz dunkle Zwischenräume getrennt waren. Die Dauer der Oscillationen betrug $100 \cdot 10^{-7}$ Sec. Der dunkle Zwischenraum, welcher dem Abfall von einer hohen Intensität bis zu sehr kleiner Intensität, sagen wir etwa bis $1/10000$ des Anfangswertes entsprach, betrug etwa $1/10$ der Oscillationsdauer, also 10^{-6} Sec.

Demnach ist:

$$J_t = \frac{J_0}{10000} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-6}}, \text{ } b = 10^7;$$

es ist aber wahrscheinlich grösser.

c) Electriche Entladungen in Geissler'schen Röhren erscheinen im rotirenden Spiegel oft so nahe aneinander, dass sie sich in $1/10000$ Secunde folgen, und sind doch von absolut dunklen Zwischenräumen getrennt. Wir werden hier

1) H. Ebert, Wied. Ann. **34**. p. 85. 1888.

2) W. Feddersen, Pogg. Ann. **116**. p. 132. 1862.

etwa annehmen können, dass während $1/100000$ Secunde die Helligkeit auf mindestens $1/10$ gesunken ist und erhalten dann:

$$J_t = \frac{J_0}{10} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-5}}, \quad b = 2,3 \times 10^5.$$

d) Im Phosphoroskop leuchten fluorescirende Flüssigkeiten schon nach $1/1000$ Sec. nicht mehr. Wir werden hier also etwa setzen können:

$$J_t = \frac{J_0}{100} = J_0 e^{-b \cdot 10^{-4}} \text{ oder } b = 5 \cdot 10^4.$$

b ist aber sicher grösser. Genauer lässt sich b hierbei noch nicht ermitteln, da wir noch keine phosphorescirenden Flüssigkeiten kennen, also für t nur einen oberen Grenzwert einsetzen können. Indess lässt sich die Grösse b jedenfalls auch für reine Lösungen fluorescirender Körper etc. in folgender Weise bestimmen. Man ermittelt dieselbe für Lösungen irgend einer fluorescirenden Substanz, Eosin, in fester Gelatine, und dann für solche, die immer grössere Quantitäten Glycerin oder Wasser enthalten, die ja, wie ich nachgewiesen, deutlich nachleuchten. Durch eine Extrapolation ergibt sich der Werth für eine Eosinlösung in Glycerin ohne Gelatinezusatz. Da im Winter auf die Räume des hiesigen Instituts kaum Sonnenstrahlen fallen, wie es zu diesen Messungen erforderlich ist, kann ich über numerische Ergebnisse erst später bei der Fortsetzung der Untersuchungen über Fluorescenz und Phosphorescenz berichten.

Die bei fluorescirenden Körpern beobachteten Interferenzen mit grossen Gangunterschieden lassen sich nicht wie die analoge Erscheinung bei den Gasen zur Bestimmung von b heranziehen. Bei den Gasen wird bei jedem Zusammenstoss die Leuchtbewegung erregt und klingt auf der freien Weglänge ab, bei den dauernd belichteten Körpern wird aber stets ein Theil der ausgestrahlten Leuchtentnergie durch die auffallenden Lichtschwingungen wieder ersetzt.

e) Aus Bestimmungen an festen phosphorescirenden Körpern, wie Urannitrat, ergibt sich b zu ca. 10^3 . Wir werden dies in Abschnitt 41 ausführlicher behandeln. Werthe von derselben Grössenordnung folgen auch aus Beobachtungen an anderen phosphorescirenden Körpern, bei denen keine chemischen Umsetzungen anzunehmen sind.

f) Aus der Zeit, die nöthig war, damit ein hellweiss glühender Platindraht von 0,26 mm Dicke bis zur Dunkelheit abklang, von 8 Sec., würde sich etwa:

$$b = 100 \text{ berechnen.}$$

Die der Berechnung von b zu Grunde gelegte Zeit ist sicher zu gross, da ein Theil der ausgestrahlten Leuchtenergie stets wieder durch die translatorischen Bewegungen ersetzt wird. Der Werth von b ist also jedenfalls grösser.

Auswerthung des Leuchtenergieinhaltes.

38) Für den Leuchtenergieinhalt L ergeben sich nun folgende Werthe in Grammcalorien nach der Gleichung $L = E_0/b$, wobei sich E_0 auf die Gewichtseinheit bezieht.

Wir hatten (Nr. 26 und 21) gefunden für:

$$\text{Natrium } E_0 = 3,2 \cdot 10^3$$

$$\text{Platin } E_0 = 2,2 \cdot 10^4$$

Setzen wir zunächst bei beiden Substanzen:

$$b = 10^8,$$

dann ist der Leuchtenergieinhalt bei:

$$\text{Natrium } L = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Grammcalorien}$$

$$\text{Platin } L = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ " " }$$

Setzen wir bei Platin $b = 10^3$, was der Wahrheit näher kommen dürfte, da wir es hier mit einem festen Körper zu thun haben, so ist der Leuchtenergieinhalt bei letzteren:

$$L = 22 \text{ Grammcalorien.}$$

Diese Zahlen stellen also in calorischem Maasse, wie oben näher ausgeführt, die wirkliche kinetische Energie der intramolekularen, die Lichthemission veranlassenden Bewegungen unter den obwaltenden Bedingungen des Leuchtens dar; wir erhalten so zum ersten Male einen sicheren Einblick in die Grössenordnung der Energien dieser Bewegungen und werden dadurch in den Stand gesetzt, auch über diese selbst bestimmtere Vorstellungen zu gewinnen.

Nachweis, dass die materiellen Moleküle Träger des Leuchtenergieinhaltes sind. Anwendung auf die Spectra.

39) Wir untersuchen jetzt, ob die Aetherhüllen der Moleküle oder deren materielle Theile die Bewegungen ausführen, die den Leuchtenergieinhalt bestimmen.

Der Leuchtenergieinhalt wird im Laufe der Zeit als Licht ausgesandt. Er ist schon ursprünglich in Form von Schwingungen vorhanden, deren maximale lebendige Kraft gerade gleich diesem Energieinhalt ist. Die Annahme, dass er zunächst als potentielle Energie vorhanden ist, bedingt durch Umlagerungen in den Atomen und Molekülen, dürfte besonders bei den einatomigen Gasen auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen.

Bezeichnen wir mit v die Geschwindigkeit, mit der die schwingenden Theilchen durch die Gleichgewichtslage gehen, mit a die Amplitude, mit T die Schwingungsdauer, so ergibt sich bekanntlich v aus dem Maximalwerth von:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(a \sin 2\pi \frac{t}{T} \right) = \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

d. h. es ist $v = \frac{2\pi a}{T}$.

Ist m die Masse des schwingenden Theilchens, so ist $\frac{1}{2}mv^2$ der Leuchtenergieinhalt derselben. Wir müssen den Maximalwerth von v in die Gleichung einführen und nicht etwa, wie dies zur Berechnung der Intensität geschieht, den Mittelwerth während einer Schwingung, gerade ebenso wie die durch die Schwingungen eines Pendels bedingte Energie bestimmt ist durch $\frac{1}{2}mv^2$, wo wieder v den Werth der Geschwindigkeit bedeutet, wenn das Pendel durch die Gleichgewichtslage geht. Es wird die gesammte durch die schwingende Bewegung bestimmte Energie allmählich ausgestrahlt, ganz unabhängig davon, dass dieselbe zu anderen Zeiten als derjenigen, wo das Theilchen durch die Ruhelage geht, sich aus potentieller und kinetischer zusammensetzt.

Ist ferner G das Gewicht der schwingenden Masse, die in einem Gramm des leuchtenden Körpers enthalten ist, γ die beschleunigende Kraft der Schwere, 430 das mechanische Aequivalent der Wärme, so muss sein:

$$430 \cdot \frac{E_0}{b} = \frac{1}{2} \frac{Gv^2}{\gamma} = \frac{1}{2} \frac{G \cdot 2^2 \pi^2 a^2}{\gamma T^2}.$$

Wir setzen $\gamma = 10$ Meter, $T = 1/(\alpha \cdot 10^{14})$, wo $\alpha \cdot 10^{14}$ die Schwingungszahl des Aethers für den betreffenden Lichtstrahl bedeutet, dann wird:

$$a^2 = \frac{2 \cdot 10 \cdot 430}{2^2 \cdot \pi^2 \cdot 10^{14}} \frac{E_0}{\alpha^2 G \cdot b} = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{35}} \frac{E_0}{\alpha^2 G \cdot b} \text{ (Meter)}^2.$$

In Bezug auf das Gewicht G der schwingenden Theilchen können wir zwei extreme Annahmen machen:

1) Wir nehmen an, es seien die materiellen Theilchen selbst, welche schwingen und dadurch die Lichtheission hervorrufen, dann wird $G = 1$.

2) Wir nehmen an, es oscillire der um die Moleküle befindliche Lichtäther. Das Gewicht des schwingenden Lichtäthers finden wir folgendermassen. Das Gewicht eines Wasserstoffmoleküles¹⁾ ist nach der kinetischen Gastheorie $15 \cdot 10^{-23}$ g, das Volumen eines Wasserstoffmoleküles $4 \cdot 10^{-25}$ ccm. Nun ist die Dichte des Lichtäthers in Bezug auf Wasser 10^{-17} , das Gewicht des in dem Volumen eines Wasserstoffmoleküles enthaltenen Aethers ist also von der Grössenordnung:

$$4 \cdot 10^{-25} 10^{-17} = 4 \cdot 10^{-42} \text{ Gramm};$$

es ist also das Gewicht desselben gleich $4 \cdot 10^{-42} / (15 \cdot 10^{-23})$, gleich $2,6 \cdot 10^{-20}$ von dem des Wasserstoffmoleküles. Es ist also in diesem Falle $G = 2,6 \cdot 10^{-20}$ g.

Dabei machen wir die für die Rechnung einfachsten Annahmen, dass der Lichtäther den ganzen von dem materiellen Molekül eingenommenen Raum erfüllt, und weiter, dass er in den Körpern dieselbe Dichte, wie im Vacuum besitzt. Würden wir die Dichte des Aethers entsprechend den Brechungsexponenten sich ändern oder nur eine die Körpermoleküle umhüllende Schicht bilden lassen, so würde dadurch die Grössenordnung der erhaltenen Werthe nicht verändert.

1) Schwingen die materiellen Theile, so ist:

$$\alpha_K^2 = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 b} (\text{Meter})^2,$$

2) Schwingen die Aethertheilchen, so ist:

$$\alpha_A^2 = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 b \cdot 2,6 \cdot 10^{-20}} (\text{Meter})^2 = \frac{1}{1,9 \cdot 10^6 \alpha^2 b} (\text{Meter})^2.$$

Wir wollen nun die Grössen α_K und α_A für das Natrium und das Platin berechnen.

Für das Natrium ist:

$$E_0 = 3,2 \cdot 10^3 \text{ g Cal}, \quad b = 10^4, \quad \alpha = 5,$$

daraus folgt, wenn wir jetzt statt Meter Millimeter setzen:

1) In Bezug auf die Dimensionen, Gewichte etc. der Moleküle vgl. R. Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie 2. p. 245. 1885.

$$a_K = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ mm},$$

$$a_A = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}.$$

Für das *Platin* erhalten wir, wenn wir etwa für b den Werth, wie er sich bei phosphorescirenden festen Körpern ergibt, zu Grunde legen, ferner annehmen, dass das Platin seine ganze Energie in Strahlen aussendet, die im Infraroth gelegen sind (bekanntlich fällt der grösste Theil der Strahlung dorthin), also setzen $E_0 = 2,2 \cdot 10^4$, $b = 10^3$, $\alpha = 2$:

$$a_K = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ mm},$$

$$a_A = 2,1 \text{ mm}.$$

Würden wir auch hier $b = 10^8$ setzen, so würde sein:

$$a_K = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mm},$$

$$a_A = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}.$$

Vergleichen wir jetzt die für die Amplituden a_K und a_A erhaltenen Werthe mit dem Durchmesser der Moleküle, für welche aus den Daten der kinetischen Gastheorie Grössen von der Ordnung 10^{-7} mm folgen, so ergibt sich folgendes:

Würde beim Platin der Leuchtenergieinhalt von Schwingungen des Lichtäthers herrühren, so müssten die Amplituden des Lichtäthers $1/100$ mm und mehr betragen, was ganz undenkbar ist, also muss der Leuchtenergieinhalt von Schwingungen der Körpermoleküle selbst herrühren.

Dasselbe gilt auch für das Natrium, denn auch hier müssten die Amplituden der Schwingungen der Aethertheilchen Grössen erreichen, die tausendmal grösser sind, als die Dimensionen der Moleküle.

Nehmen wir dagegen die Bewegungen des materiellen Moleküls als die Ursache des Lichtenergieinhaltes an, so würden die Verrückungen desselben in beiden Fällen nur kleine Bruchtheile des Durchmessers des Moleküls erreichen, was ungleich wahrscheinlicher ist.

Gewissmassen zur Controlle stellen wir die Frage, welchen Werth müsste b haben, damit bei Schwingungen der Aetheratmosphäre bei glühendem Platin die Amplitude gleich dem Durchmesser des Moleküls 10^{-10} Meter oder 10^{-7} Millimeter wäre.

Es ergibt sich aus der obigen Gleichung für a_A^2 , wenn wir $a_A = 10^{-10}$ setzen, bei Platin:

$$\frac{1}{b} = \frac{(10-10)^2 \cdot 1,3 \cdot 10^6 \cdot 2^2}{2,2 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-18}.$$

Ist wieder zur Zeit $t = 0$ die Intensität i_0 , so ist:

$$i_t = i_0 e^{-bt}, \quad \log \frac{i_t}{i_0} = -bt.$$

Ist:

$$i_t = \frac{1}{10} i_0, \quad \text{so wird:} \quad bt = 1,$$

$$t = \frac{1}{b} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ Secunden,}$$

also ist zur Zeit $t = 2,4 \cdot 10^{-18}$ Sec. die Anfangsintensität auf $\frac{1}{10}$ gesunken.

Die Dauer der untersuchten Schwingungen war $\frac{1}{2} 10^{-14}$. Es würden also hier, während das Licht auf $\frac{1}{10}$ der Anfangsintensität gesunken ist, $2,4 \cdot 10^{-18} / \frac{1}{2} 10^{-14}$ Schwingungen, d. h. nur etwa $\frac{5}{10000}$ Schwingungen ausgeführt worden sein, was ganz ungereimt ist.

Nach einer analogen Rechnung für Natrium würde für dieses:

$$\frac{1}{b} = \frac{(10-10)^2 \cdot 1,3 \cdot 10^6 \cdot 5^2}{3,2 \cdot 10^3} = 9 \cdot 10^{-17}.$$

Die Helligkeit $\frac{1}{10}$ würde zu einer Zeit $9 \cdot 10^{-17}$ Secunden erreicht sein. Die Dauer einer Schwingung ist beim Natrium $\frac{1}{2} 10^{-14}$ Secunden, also würde eine Abnahme der Helligkeit auf $\frac{1}{10}$ stattgefunden haben nach $9 \cdot 10^{-17} / \frac{1}{2} 10^{-14}$ Schwingungen oder nach $4,5 / 100$ tel Schwingungen.

Sowohl für das Natrium wie für das Platin ergeben sich also nach der obigen Annahme ganz widersinnige Resultate.

Die beiden Betrachtungsweisen führen also zu demselben Resultat: *Der Leuchtenergieinhalt ist durch Schwingungen der materiellen Moleküle bedingt und nicht durch solche des Lichtäthers.*

Die Verschiedenartigkeit der Spectren bei verschiedenen Substanzen beruht also auf dem verschiedenen Bau der Körpermoleküle und nicht auf dem der sie umgebenden Aetherhüllen.

Bei den sich frei durch den Raum bewegenden leuchtenden Atomen, die Linienspectren liefern, können diese Schwingungen nur in gegenseitigen Lagenänderungen der ein materielles Atom zusammensetzenden Theile bestehen, welches somit kein absolut starres Gebilde sein kann; sie sind also ganz analog den Schwingungen einer deformirten Kugel. Durch

diesen Nachweis erhalten diejenigen theoretischen Betrachtungen einen sichereren Boden, welche die für jeden Körper besonderen Schwingungsbewegungen aus den für elastische Körper geltenden Gleichungen abzuleiten suchen.

Bei den unzersetzt leuchtenden *Verbindungen* (die selbst bei der grössten Dispersion nicht in Linien auflösbare Bänder liefern, p. 220), sind es die Verrückungen der einzelnen ganzen Atome, die ein Molecül bilden, gegeneinander, die das Leuchten hervorrufen. Da die Amplituden so sehr klein gegen die Moleculardurchmesser sind, so können solche Schwingungen sehr wohl vorhanden sein, ohne dass die einzelnen Atome aus ihrem gegenseitigen Wirkungsbereich kommen, ohne dass also eine Zersetzung eintritt.

Aus dem eben entwickelten ergibt sich auch ohne weiteres, dass bei der ganz verschiedenen Art der die Schwingungen bedingenden Kräfte, welche bei den freien Atomen in Kräften von der Art der elastischen bestehen, bei den Molekülen in den zwischen den einzelnen Atomen vorhandenen Kräften die Spectren so durchaus verschiedene sein müssen.

Leuchtenergieinhalt und spezifische Wärme einatomiger Gase.

40) Die Bestimmung des Leuchtenergieinhalts gibt uns auch ein Mittel an die Hand, eine sonst ganz räthselhafte Thatsache zu erklären. Aus den Versuchen der Herren Kundt und Warburg¹⁾ folgt, dass der Quecksilberdampf in Bezug auf seine spezifische Wärme sich wie ein einatomiges Gas verhält, d. h. dass bei der Erwärmung die translatorische Geschwindigkeit der Moleküle allein gesteigert, aber keine innere Energie in jedem Atom erzeugt wird. Mit diesem Resultat steht in Widerspruch, dass das Quecksilber ein sehr schönes, helles Linienspectrum zeigt, welches doch jedenfalls von intramolekularen Bewegungen herrühren muss.

Da wir die Data zur Berechnung des Leuchtenergieinhaltes beim Quecksilber noch nicht kennen, so benutzen wir die Resultate für Natrium, um die Ursache dieses scheinbaren Widerspruches aufzufinden. Der Natriumdampf muss sich, wie

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 154. p. 353. 1875.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVII.

das Linienspectrum¹⁾ mit Sicherheit zeigt, bei der Temperatur der Flamme ebenfalls wie ein einatomiges Gas verhalten.

Setzen wir die Atomwärme des Natriumdampfes gleich der des Quecksilbers im dampfförmigen Zustande zu 3,0; so ist die specifische Wärme 0,13. Der Gesamtwärmeinhalt W , der einem Gramm Natriumdampf durch Erwärmen von der absoluten Nulltemperatur bis zu 1000° zugeführt wird, beträgt daher 0,13. 1273

$$W = 165,5 \text{ Cal.}$$

der Leuchtenergieinhalt L ist aber nur:

$$L = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Cal.},$$

$$\text{d. i.: } \frac{L}{W} = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-7}.$$

Der Leuchtenergieinhalt ist also ein ganz unverhältnismässig kleiner Bruchtheil der gesammten Energie und kann bei den Beobachtungen der specifischen Wärme gar nicht in Frage kommen. Dies würde auch noch der Fall sein, wenn, wie es der Fall ist, auch im Infraroth vereinzelte Natriumlinien existiren.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Grössen W und L bei dem glühenden Platin vergleichen.

Setzen wir die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen -273° C. und 1000° etwas kleiner als die zwischen 0° und 1000° (s. oben) zu 0,037 so ist:

$$W = 1273 \cdot 0,037 = 47,1,$$

Für L hatten wir bei Platin zwei Werthe gefunden, $L = 2,3 \cdot 10^{-4}$ und 23, daraus folgen die beiden Werthe:

$$\frac{L}{W} = 4,88 \cdot 10^{-6} \text{ und } \frac{L}{W} = 4,88 \cdot 10^{-1}.$$

Die Leuchtenergie bildet auch hier im ersten Falle nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten, im zweiten einen weit grösseren. Es ist ja auch nicht unmöglich, dass bei den festen Körpern die translatorischen Bewegungen der Schwerpunkte, die hier in Schwingungen um die Gleichgewichtslagen der Moleküle bestehen, zur Erzeugung von Lichtschwingungen Veranlassung geben. Dass die Schwerpunkte nicht sehr weit aus einer mittleren Gleichgewichts-

1) Vgl. H. v. Helmholtz in einer Arbeit von Moser, Pogg. Ann. 160. p. 182. 1877 u. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 501. 1878.

lage sich verrücken können, folgt aus dem Auftreten von Interferenzen mit grossen Gangunterschieden bei den festen Körpern.¹⁾

Leuchtenergieinhalt photoluminescirender Körper.

41) Schon unter 37e ist auf die Möglichkeit einer exakteren Bestimmung der Grösse b für gewisse Fälle, z. B. beim Urannitrat, hingewiesen. Eine solche ist in der That an den photophosphorescirenden Körpern möglich.

Hier etwa diejenige Intensität als Anfangsintensität den Rechnungen zu Grunde zu legen, die der phosphorescirende Körper zu einer beliebigen Zeit besitzt, dürfte kaum rationell erscheinen, selbst wenn die Bedingungen für die Erregung genau bestimmt sind, da dieselbe von der Construction des gerade benutzten Phosphoroskopes, der Grösse der Oeffnungen, derjenigen der dunklen Zwischenräume etc. abhängt. Man muss vielmehr die Helligkeit bestimmen, welche der betreffende Körper bei dauernder Belichtung besitzen würde, ganz entsprechend der Helligkeit, die das gewöhnlich Fluorescenzlicht genannte Licht zeigt. Diese Helligkeit ist allein abhängig von der Fähigkeit des Körpers, einfallende Lichtschwingungen zur Erzeugung von Leuchtenergie zu benutzen und der Schnelligkeit des Abklingen.

Wir haben gesehen, dass die Helligkeit des Lichtes bei dauernder Belichtung den Werth:

$$i_f = \frac{AJ}{b},$$

annimmt, wo J die Helligkeit des einfallenden Lichtes, A eine von der Natur des Körpers abhängige Constante ist.

Die an einem Phosphoroskop von der früheren Construction²⁾ wahrgenommene Helligkeit ist:

$$i_\delta = \frac{AJ}{b} (1 - e^{-bu}) \frac{1 - e^{-b\tau}}{1 - e^{-b\tau} e^{-b\delta}}.$$

τ ist die Zeit, während deren der Körper belichtet ist,

1) E. Wiedemann, Verhandlungen der Physikal.-med. Societät in Erlangen. Juli 1887.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 458. 1888.

τ' ist die Zeit, während deren er unbelichtet ist, δ die Zeit zwischen dem Aufhören der Belichtung und dem Beginn der Beobachtung, μ die Zeit, während deren der Körper beobachtet wird. Bei dem von mir benutzten Apparat war:

$$\tau = \delta, \quad \tau' = 3\delta, \quad \tau + \tau' = 4\delta, \quad \mu = \delta,$$

dann ist:

$$i_\delta = \frac{AJ}{b} \frac{(1 - e^{-b\delta})^2}{1 - e^{-4b\delta}} \cdot e^{-b\delta} = \frac{AJ}{b} f,$$

$$\text{wo: } f = \frac{(1 - e^{-b\delta})^2}{(1 - e^{-4b\delta})} e^{-b\delta}$$

die von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängige Grösse darstellt.

Auf die Eigenschaften der Function f , die ein Maximum zeigt etc. werde ich später genauer eingehen. Der Verlauf derselben lässt ohne weiteres erkennen, wie mit abnehmender Umlaufgeschwindigkeit, also mit zunehmenden δ , die Function f erst wächst, für einen Werth von $b\delta = 1,5$ etwa ein Maximum erreicht, um hierauf erst schnell und dann immer langsamer zu fallen. Je kleiner b ist, bei um so grösseren δ tritt das Maximum ein. Ist b sehr klein, d. h. findet das Abklingen sehr langsam statt, so erscheint die Helligkeit selbst bei grossen Änderungen der Umdrehungsgeschwindigkeit kaum verändert. Auf die Existenz eines solchen Helligkeitsmaximum wird man auch durch eine einfache Ueberlegung über die Art der Lichterregung und der Lichtausgabe geführt.

Um zunächst b zu finden, ermittelt man bei einer Reihe verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeiten, d. h. für verschiedene Werthe von δ , die Intensitäten i_δ . Aus den bei je zwei Messungen erhaltenen Werthen berechnet man b und daraus für einen bestimmten Werth von δ den Factor f . Durch Division dieses Werthes von f in den zugehörigen Werth von i_δ erhält man den Werth der Intensität des Fluoreszenzlichtes F : $i_f = AJ/b$.¹⁾

1) Durch Beobachtungen des Phosphoreszenzlichtes bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten und eine Betrachtung, wie die eben durchgeführte, ist es überhaupt erst möglich, die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes von Krystallen etc. zu bestimmen. Während bei Flüssigkeiten

Die nachstehenden Versuche haben zunächst nur den Zweck, die Größenordnung der auftretenden Größen b klar zu legen. Weitere Resultate werde ich in der Fortsetzung der Untersuchung über Phosphorescenz und Fluorescenz mittheilen.

Die von dem phosphorescirenden Körper, der mit einer von einem kleinen Loche a durchbohrten Blende bedeckt ist (Fig. 6), divergent ausgehenden Strahlen macht die Linse L parallel, sie fallen dann auf das Prisma P und werden durch das Objectiv O eines Zöllner'schen Astrophotometers zu einem reellen Spectrum vereint.

Zu den Versuchen wurde ein 0,1 mm dickes Blättchen von Urannitrat verwendet, das durch die von einer Schuckert'schen Bogenlichtlampe kommenden, durch eine Linse concentrirten Strahlen belichtet wurde.

Für das spezifische Gewicht der benutzten Urannitratkrystalle ergab sich aus einer Bestimmung in Benzol 2,5.

Aus den Versuchen am Phosphoroskop bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, bei denen δ zwischen 0,0004 und 0,008 Secunden lag, ergab sich unter Zugrundelegung der obigen Formel:

$$b = 2 \cdot 10^3,$$

eine Zahl, die der Größenordnung nach mit dem von Becquerel gefundenen Werthe übereinstimmt.

Das Spectrum des Phosphorescenzlichtes fand ich übereinstimmend mit den Angaben anderer Forscher als aus einer Reihe von hellen Banden bestehend, die durch dunkle Zwischenräume getrennt waren. Der Vergleichsstern wurde grün

und bei Glasarten es wenigstens in einem sehr hohen Grade möglich ist, das erregende Licht durch Herstellung ebener Flächen nach solchen Richtungen zu reflectiren, dass es nicht in das Auge, resp. Photometer gelangt und nicht die Helligkeitsbestimmungen an dem meist nur schwachen Fluorescenzlicht erschwert, so ist dies bei kleinen Krystallen oder gar bei Pulvern nicht möglich. Dagegen liefern zwei Bestimmungen der Helligkeit bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, wie gezeigt, ein vorzügliches Mittel, um wenigstens sehr angenähert die gesuchte Helligkeit zu finden. Das Ueberwiegen des diffus reflectirten Lichtes ist ja auch der Grund, warum viele Körper im Phosphoroskop sehr hell leuchten, während sie sonst nur bei sehr genauer Untersuchung eine Lichtemission erkennen lassen.

gefärbt und für die drei grünen Banden im Phosphoreszenzlicht die Helligkeit bestimmt, als die Scheibe des Phosphoroskopes in einer Secunde 124 Umdrehungen machte. Für die Ablesungen α an dem Nicol des Zöllner'schen Photometers, wobei die Helligkeiten proportional $\sin^2 \alpha$ sind, ergab sich für das grüne Band am Photometer $\alpha_1 = 19^\circ$, für das gelbgrüne $\alpha_2 = 16^\circ$, für das blaugrüne $\alpha_3 = 14^\circ$. Das rothe und blaue waren nur schwach und in ihrer Farbe zu sehr von dem Vergleichssterne verschieden, als dass eine Vergleichung möglich gewesen wäre.

Hierauf wurde das Urannitrat entfernt und vor das kleine Diaphragma die Amylacetatlampe gesetzt. Am Photometer wurde für die nämliche Stelle des Spectrums im Gelbgrün 45° abgelesen und zwar nachdem noch ein Blendglas eingeschaltet war, welches die Helligkeit auf $\frac{1}{34}$ schwächte.

Nun sehen wir aber die Vergleichslampe dauernd, das Phosphoreszenzlicht dagegen nur während $\frac{1}{4}$ der Umdrehung. Die wirkliche Helligkeit des letzteren ist also viermal so gross als die beobachtete scheinbare. Für das gelbgrüne Band ist die Helligkeit F des Fluoreszenzlichtes nach der früheren Ausführung, wenn f der oben erwähnte Factor ist und const. eine dem Photometer eigenthümliche Constante bedeutet:

$$F = \frac{4 \cdot \sin^2 16 \cdot \text{const.}}{f}.$$

Da die Scheibe in der Secunde 124 Umdrehungen machte und $\frac{1}{16}$ des Kreises von jeder Oeffnung bedeckt war, so ist $\delta = 1/2000$, ferner ist $b = 2 \cdot 10^3$, daraus folgt $f = 0,15$, sodass:

$$F = 2,0 \text{ const.}$$

Die Helligkeit der Amylacetatlampe Y ist:

$$Y = 34 \cdot \sin^2 45 \text{ const.} = 17 \text{ const.}$$

Es ist demnach im Gelbgrün die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes der vorliegenden Urannitratplatte unter den herrschenden Belichtungsverhältnissen:

$$\frac{F}{Y} = \frac{\text{const. } 2}{\text{const. } 17} = 0,12$$

mal so gross als das der Amylacetatlampe.

Im Spectrum des Phosphorescenzlichtes liegen die Streifen so vertheilt, dass sie etwa $\frac{1}{4}$ des gesamten Spectrums zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *F* bedecken. Sie sind aber nicht gleich hell. Trägt man der verschiedenen Helligkeit derselben Rechnung, so kann man mit ziemlich grosser Annäherung annehmen, dass sie $\frac{1}{8}$ eines Spectrums bedecken würden, das überall eine der grünen Linie entsprechende Helligkeit haben würde.

Demnach ist in dem Phosphorescenzlicht zwischen den Linien *C* und *F* $\frac{1}{8} \cdot 0,12 = 0,015$ von der Energie des Amylacetatlampenlichtes enthalten.

Wir können weiter mit hinlänglicher Genauigkeit für unsere Betrachtungen annehmen, dass die Helligkeitsvertheilung in dem benutzten Theile des Spectrums der Amylacetatlampe und des glühenden Platindrahtes dieselbe ist. Für letzteren ergibt sich aus Berechnungen, die den früher § 24 angestellten ganz analog sind, die Energiemenge zwischen *C* und *F* zu 0,016 der gesamten Energie.

Die Energie der Amylacetatlampe für einen Spectralbereich ist im sichtbaren Spectrum (p. 208):

$$E' = 0,13 E,$$

wo *E* die von der Flächeneinheit (1 qcm) Platin ausgesandte Energie bedeutete. In dem Bereich zwischen *C* und *F* wird von dem Platin eine Energiemenge $0,016 \cdot 4,7$ g Cal. per Secunde ausgestrahlt, also ist in diesem Bereich:

$$E' = 0,13 \cdot 0,016 \cdot 4,7 = 0,0098 \text{ g Cal. per Sec.}$$

In dem Fluorescenzlicht, wie es von einem Urannitratblättchen, dessen Oberfläche gleich 1 qcm ist, nach allen Seiten ausgesandt werden würde, finden wir eine Energie:

$$F = 0,015 E' = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ g Cal. per Sec.}$$

Die Dicke des untersuchten Blättchens war 0,1 mm, sein spezifisches Gewicht 2,5; die leuchtende Masse ist also pro Quadratcentimeter Oberfläche:

$$\frac{2,5}{100} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g.}$$

Also ist die von 1 g in einer Secunde ausgesandte Energiemenge:

$$J_0 = \frac{1,47 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ g Calorien.}$$

Für die Grösse b hatten wir oben gefunden $2 \cdot 10^3$, so dass der Leuchtenergieinhalt pro Gramm unter den obwaltenden Verhältnissen wird, wenn wir als Anfangsintensität die in Energien gemessene $F = i_0$ nehmen:

$$L = \frac{J_0}{b} = \frac{5,9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ g Calorien.}$$

Der Grössenordnung nach stimmt dieser Energieinhalt einer reinen Luminescenzbewegung mit dem überein, welcher dem Natrium zukommt (p. 236), das in einer Bunsenflamme zum Leuchten gebracht ist.

Durch eine Erwärmung von der absoluten Nulltemperatur bis zu 0°C . würde 1 g Urannitrat, wenn wir seine specifische Wärme zu 0,5 annehmen, einen Wärmeinhalt von 137 g Calorien erhalten; dem gegenüber verschwindet der Leuchtenergieinhalt vollkommen.

Die weitere Discussion dieser und anderer Zahlen zeigt, dass die Luminescenztemperatur des untersuchten Urannitrats sehr hoch ist. Diese Betrachtungen, sowie eine genauere Feststellung der einzelnen Zahlenwerthe sollen späteren Mittheilungen vorbehalten bleiben.

Hrn. Dr. Ebert, der mich bei den eben mitgetheilten Untersuchungen sowohl bei den Messungen als auch den Berechnungen auf das liebenswürdigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle den besten Dank.

Erlangen, im December 1888.

**II. Die selective Reflexion der Metalle;
von Heinrich Rubens.**

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Herrn Verfasser.)
(Hierzu Taf. IV.)

Das Reflexionsvermögen der Metalle ist bereits öfters Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Von ersten sind hauptsächlich die metall-optischen Arbeiten von Cauchy¹⁾, Beer²⁾, Eisenlohr³⁾, Ketteler⁴⁾ und in neuester Zeit die Untersuchungen von Voigt⁵⁾ zu nennen. Die Annahmen, die diese Forscher ihren Theorien zu Grunde legen, sind theilweise verschieden, indessen ergeben ihre Entwickelungen Resultate, welche in allen experimentell wichtigen Fällen untereinander in Uebereinstimmung sind. Die optischen Eigenschaften der Metalle erweisen sich darin als vollkommen bestimmbar aus zwei Constanten, dem Hauptazimuth und Haupteinfallsinkel.

Durch experimentelle Ermittelung dieser beiden Grössen hat zuerst Jamin⁶⁾ unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Theorie das Reflexionsvermögen der Metalle bei normaler Incidenz für die verschiedenen Farben des Spectrums bestimmt und hieraus mit Hülfe der Newton'schen Farbentafel die Farbe der Metalle berechnet, welche mit der tatsächlich beobachteten in Uebereinstimmung gefunden wurde.

Directe Messungen des Reflexionsvermögens wurden später von De la Provostaye und P. Desains⁷⁾ angestellt und dasselbe vorzüglich nach zwei Seiten hin, nämlich in seiner Abhängigkeit vom Incidenzwinkel und der Wellenlänge der auffallenden Strahlung geprüft. Die Untersuchung, welche für strahlende Wärme, also mit dem Melloni'schen

1) Cauchy, Compt. rend. 8. p. 961. 1839.

2) Beer, Pogg. Ann. 92. p. 402. 1854.

3) Eisenlohr, Pogg. Ann. 104. p. 368. 1858.

4) Ketteler, Wied. Ann. 1. 1877 u. 3. 1878.

5) Voigt, Wied. Ann. 23. p. 104. 1884.

6) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 22. p. 311. 1848.

7) De la Provostaye et P. Desains, Ann. de chim. et de phys.

(3) 30. p. 276. 1850.

Thermomultiplikator ausgeführt wurde, ergab Resultate, welche mit der Theorie von Cauchy in Uebereinstimmung waren.

Aber während der eine Theil dieser Arbeit, welcher sich damit beschäftigt, das Reflexionsvermögen als Function des Einfallswinkels festzustellen, als eine befriedigende Antwort auf die gestellte Frage zu betrachten ist, leidet der zweite Theil unter den damals fast unüberwindlichen Schwierigkeiten einer thermoskopischen Untersuchung bei spectraler Zerlegung, welche den Verfassern die Nothwendigkeit auferlegten, ihre diesbezüglichen Untersuchungen auf zwei oder drei Stellen im Spectrum (grün, roth, ultraroth) zu beschränken.

Es ist in dem Folgenden der Versuch gemacht worden, mit Hülfe der modernen Hülfsmittel und neuer Methoden den Verlauf des Reflexionsvermögens als Function der Wellenlänge in genauerer Weise festzustellen.

I. Beschreibung der Methode.

(S. Fig. 1.)

Die gesammte von einem Linnemann'schen Brenner *L* ausgesandte Strahlung wurde durch Linsen auf den zu untersuchenden Spiegel *S* concentrirt und von da auf den Spalt eines Spectroskops reflectirt, dessen drehbarer Arm statt des Beobachtungsfernrohrs ein Bolometer *B* trug, welches auf die verschiedenen Wellenlängen λ eingestellt werden konnte. Die an dieser Stelle des Spectrums hervorgebrachte Erwärmung konnte also in Form eines Galvanometerausschlags gemessen werden.

Durch eine automatische Vorrichtung wurde alsdann die Lampe an die Stelle ihres virtuellen Spiegelbildes gebracht, der Spiegel entfernt und wiederum die Erwärmung gemessen. Das Verhältniss der beiden Ausschläge gibt dann das Reflexionsvermögen des betreffenden Spiegels für die Wellenlänge λ .

II. Beschreibung der Apparate.

1. Die automatische Verschiebung geschah mittelst der folgenden Vorrichtung (siehe Fig. 2):

Auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Fuss war ein horizontaler, um eine verticale Axe drehbarer Arm *AA*

befestigt, welcher an seinem freien Ende den in eine Camera eingeschlossenen Linnemann'schen Brenner *L* und genau über der Axe ein horizontales Tischchen *T* trug, welches die Drehung des Armes mitmachte, aber beim Lösen der Schraube *C* auch selbständige Drehungen um seine verticale Axe ausführen konnte. Auf diesem Tischchen war in genau senkrechter Lage eine ebene, mit einem rechteckigen Diaphragma *D* versehene Platte *F* derart befestigt, dass die verticale Mittellinie des Diaphragmas mit der verlängerten Drehungsaxe des Apparats coincidierte. Der zu untersuchende Spiegel wurde mittels zweier Federn gegen das Diaphragma gepresst und konnte in einer Führung zur Seite geschoben werden. Die von dem Brenner ausgehenden Strahlen wurden durch ein auf dem drehbaren Arm bewegliches System *P* von zwei Sammellinsen vereinigt auf den Spiegel, bez. durch das Diaphragma hindurch gesandt. Eine genaue Regulirung der Bewegung des drehbaren Armes wurde durch einen in horizontaler Lage am Fusse des Apparats befestigten Metallspiegel *M* bewirkt, welcher an seinen Enden zwei grosse Schrauben *E* und *E*¹ trug, durch deren Drehung der Spielraum für den beweglichen Arm in beliebiger Weise begrenzt werden konnte.

Die Wirkungsweise des Apparats ist hiernach leicht verständlich. Wird der bewegliche Arm nach Entfernen des Spiegels gegen die Schraube *E* gelegt, so entsteht bei geeigneter Stellung des Linsensystems ein reelles Bild des weissglühenden Zirkonblättchens kurz hinter dem Diaphragma. Dreht man andererseits den Arm bis zu seiner Berührung mit der Schraube *E*¹, so kann nach Einsetzen des Spiegels durch passende Drehung der Schraube *E* oder des Tischchens an der gleichen Stelle des Raumes das reelle Bild des Zirkonblättchens im reflectirten Licht entworfen werden. Die Lage, die das Zirkonblättchen im ersten Falle einnahm, ist dann thatsächlich mit derjenigen identisch, an welcher sich nunmehr sein virtuelles Spiegelbild befindet.

Die Aufstellung des Apparats geschah in der Weise, dass das Diaphragma in etwa 5 cm Entfernung vom Spalt des Spectroskops und in gleiche Höhe mit diesem gebracht wurde. Die Stellung der Schrauben *E* und *E*¹, sowie des

Linsensystems *L* wurde dann so lange regulirt, bis in beiden Stellungen des Armes ein deutliches kreisförmiges Bild des Zirkonblättchens in der Spalteinbene des Spectroskops entworfen wurde.

Die Einstellungen wurden als genügend erachtet, wenn in beiden Lagen des Armes der Spalt des Spectroskops mit dem verticalen Durchmesser des Bildes coincidirte. Nach je acht Wechselbeobachtungen, d. h. Messungen der directen und reflectirten Strahlung wurde die Einstellung erneuert, und es ergab sich, dass die hierbei vorkommenden Fehler nur in den seltensten Fällen eine Schwankung des Resultates um mehr als 2 Proc. zur Folge hatten.

2. Das Spectroskop war ein grosses Instrument der gewöhnlichen Construction. An Stelle des Collimators befand sich ein 0,85 mm breiter Spalt und eine Sammellinse von ca. 140 mm Brennweite. Das Prisma war aus schwerem Silicat-Flintglas ($d = 4,58$; $n_D = 1,71$) gearbeitet, ein Material, das für spectrobolometrische Zwecke die Vorzüge einer ziemlich weitgehenden Durchlässigkeit für ultrarote Strahlen und einer äusserst starken Dispersion verbindet. Die Breite des reellen Spaltbildes im Spectrum betrug 2 mm, diejenige des sichtbaren Spectrums (*B* bis *F*) 37 mm, diejenige des unsichtbaren etwa 39 mm. Die Calibrirung des Prismas auf Wellenlängen wurde im sichtbaren Gebiet optisch, im unsichtbaren nach der Methode von Langley¹⁾ mit Hülfe eines Rowland'schen Gitters ausgeführt. Die nachfolgende Tabelle liefert die so gewonnenen Relationen zwischen den Wellenlängen λ und den Drehungen *C* des Bolometerarmes. Die angeführten Werthe von *C* sind Mittel aus je drei Einzelbeobachtungen, deren Abweichungen im Maximum 12 Minuten betrugen.

Tabelle I.

λ	Hervor-gebracht durch	<i>C</i>	λ	Hervor-gebracht durch	<i>C</i>	λ	Hervor-gebracht durch	<i>C</i>
0,461 μ ²⁾	Sr	255,8°	0,671 μ	Li	252,5°	1,382 μ	(Sr'')	250,5°
0,535	Ta	254,05	0,921	(Sr')	251,45	1,767	(Na')	250,0
0,598	Na	253,3	1,178	(Na')	250,85	2,012	(Li'')	249,8

1) Langley, Wied. Ann. 22. p. 598. 1884, auch Phil. Mag. (5) 21. p. 402. 1886.

2) 1 μ = 0,001 mm.

Es ist wegen der Kleinheit der Ausschläge nicht möglich gewesen, die Calibrirung für längere Wellen fortzusetzen. Es ist daher der weitere Verlauf der Dispersionskurve (siehe Figur 3) durch Extrapolation unter Voraussetzung einer linearen Fortsetzung angenommen und kann somit nur als Schätzung gelten. Diese hat allerdings in Anbetracht der von Langley für Flintglas und Steinsalz aufgestellten Curven einige Wahrscheinlichkeit für sich.

Mit Hülfe der so erhaltenen Dispersionskurve wurde mittelst Interpolation die folgende Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

λ	C	λ	C	λ	C
0,45 μ	256 ⁰	0,70 μ	252 ¹ / ₂ ⁰	1,40 μ	250 ¹ / ₂ ⁰
0,50	254 ³ / ₄ ⁰	0,80	251 ⁵ / ₆ ⁰	1,65	250 ¹ / ₂ ⁰
0,55	2 ³ / ₄ ³ ⁰	0,90	251 ¹ / ₂ ⁰	2,00	249 ³ / ₆ ⁰
0,60	253 ¹ / ₂ ⁰	1,00	251 ¹ / ₂ ⁰	2,50	249 ¹ / ₂ ⁰
0,65	252 ² / ₃ ⁰	1,15	250 ¹ / ₂ ⁰	3,00	248 ¹ / ₂ ⁰

Durch nochmalige spectrale Zerlegung einiger Streifen im sichtbaren Gebiet des Spectrums wurde die Reinheit des selben geprüft und als befriedigend erwiesen. Indessen ist in Anbetracht der mit abnehmender Dispersion zunehmenden Unreinheit des Spectrums und der immerhin beträchtlichen Oeffnung des Bolometers von 3,5 mm im äussersten Ultraroth von einer genauen Angabe der Wellenlänge Abstand genommen und in den folgenden Tabellen die Angaben:

$\lambda = 2,5 \mu$ ersetzt durch: λ zwischen 2,3 μ und 2,7 μ

$\lambda = 3,0 \mu$ ersetzt durch: λ zwischen 2,7 μ und 3,2 μ .

3. Als Wärmequelle wurde nach vielfachen Versuchen der Linnemann'sche Zirkonbrenner gewählt, welcher bei geeigneter Behandlung neben einer bedeutenden Leuchtkraft den Vorzug vollkommen befriedigender Constanz besitzt. Dabei kann innerhalb ziemlich beträchtlicher Grenzen die Leuchtkraft variirt werden, ohne dass die Constanz darunter leidet. Es wurde deswegen nur für die brechbarsten Gebiete des sichtbaren Spectrums die volle, für das übrige eine etwas verminderte Leuchtkraft in Anspruch genommen.

In der nächsten Tabelle ist die Intensitätsvertheilung innerhalb des durch den Linnemann'schen Brenner und

das Prisma entworfenen Spectrums dargestellt. Es bedeutet darin λ die Wellenlänge, a den direct abgelesenen Ausschlag in Scalentheilen, $\operatorname{tg} \alpha$ die Tangente des Neigungswinkels der Dispersionscurve gegen die x -Axe an der betreffenden Stelle. Es ist somit $b = a \cdot \operatorname{tg} \alpha$ die Energie der Strahlung im Normalspectrum und würde die wahre Energievertheilung im Zirkonbrenner wiedergeben, wenn nicht Absorptionen innerhalb des Apparates erfolgten. Dieser Umstand beschränkt die diesbezügliche Gültigkeit jener Zahlen bis etwa $\lambda = 2,5 \mu$. Ihr Verlauf ist indessen für die vorliegende Untersuchung nur von nebенsächlichem Interesse.

Tabelle III.

λ	a	$\operatorname{tg} \alpha$	b	λ	a	$\operatorname{tg} \alpha$	b
0,45 μ	21	8,6	190	1,00 μ	2300	0,65	1500
0,50	43	5,4	230	1,15	3400	0,5	1700
0,55	140	3,9	560	1,40	5400	0,32	1780
0,60	270	2,8	770	1,65	6300	0,26	1640
0,65	400	2,1	820	2,00	5900	0,23	1360
0,70	630	1,5	950	2,3 bis 2,7	3400	0,22	680
0,80	1120	1,0	1120	2,7	3,2	1500	0,22
0,90	1580	0,8	1260	3,2	3,8	280	0,21
							59

Ein besseres Bild vom Verlauf der Grössen a und b als Functionen von λ gewähren die in Fig. IV entworfenen Curven. In Bezug auf die Lage der Maxima ergibt sich naturgemäss hierbei Aehnliches, wie es bereits von Langley im Normal- und Dispersionsspectrum der Sonne und anderer Lichtquellen beobachtet wurde. Die Stelle grösster Intensität erscheint im Dispersionsspectrum bei etwa 1,7 bis 1,8 μ , im Normalspectrum bei etwa 1,3 bis 1,4 μ , also wesentlich verschoben nach Seite der kürzeren Wellen. Die Lage der Maxima ist übrigens, je nach der Leuchtkraft, welche man dem Brenner zumuthet, beträchtlichen Schwankungen ausgesetzt (etwa $\pm 0,1 \mu$).

Durch Einschalten gefärbter Glasplatten in den Gang der Lichtstrahlen wurden die Ausschläge in allen Gebieten des Spectrums auf etwa 300 Scalentheile reducirt.

4. Das Bolometer war im wesentlichen nach den Angaben von Ångström¹⁾ construirt. In ein doppelwandiges

1) Ångström, Wied. Ann. 26. p. 256. 1885.

Blechkästchen (*A*, Fig. 5) von schmaler, parallelepipedischer Gestalt wurde ein vorn mit einer spaltförmigen Oeffnung *B* versehenes Holzgestell *C* eingepasst, welches ein Brettchen *D* mit den beiden Vergleichswiderständen *E* und *E*¹ trug. Die Oeffnung *B* befand sich genau vor einem der beiden Widerstände (*E*) und war gegen den anderen durch eine Längswand *F* abgesperrt, die sich durch das ganze Kästchen in verticaler Lage hinzog. Als Material für die Bolometerwiderstände bewährte sich ein ca. 0,01 mm dickes Stanniol vortrefflich. Bei einiger Uebung gelang es, zwei vollkommen gleiche Widerstandsgitter von 5,2 Ohm herzustellen, deren jedes auf einer Fläche von 35 mm Länge und 3,5 mm Breite sieben etwa $\frac{1}{3}$ mm breite, seitlich voneinander isolirte Stanniolstreifen enthielt. Die Widerstände wurden mittelst Schellack auf das Holzrähmchen aufgeklebt und auf beiden Seiten mit einer Terpentinölflamme stark berusst. Um auch die zwischen den Streifen durchfallenden Strahlen an der Erwärmung theilnehmen zu lassen, wurde in etwa 4 mm Entfernung hinter den Widerständen ein stark reflektirender Planspiegel¹⁾ angebracht.

5. Als Stromquelle wurden 2 Daniell'sche Elemente benutzt und die Stromintensität durch einen Rheostaten auf etwa 0,2 Amp. normirt.

6. Das Galvanometer (von Siemens und Halske) besaß zwei astatische Glockenmagnete und war auf eine Schwingungsdauer von 4 bis 5 Secunden astasirt. Seine vier Rollen von je 20 Einheiten waren nebeneinander geschaltet, sodass sein Gesammtwiderstand 5 Einheiten betrug. Die Wheatstone'sche Brücke war somit in ihrer maximalen Empfindlichkeit, wenn zu beiden Seiten des Messdrahtes²⁾ Widerstände von 5 Einheiten eingeschaltet wurden. Bei dieser Schaltung entsprach 1 Scalentheil Ausschlag einer Temperaturerhöhung des belichteten Widerstandes von ca. 0,032 Centigrad. Dass diese Empfindlichkeit von

1) Bei der Herstellung der in Fig. 4 gegebenen Intensitätcurven wurde der Spiegel seiner Selectivreflexion wegen entfernt.

2) Es ist für feinere Messungen unbedingt erforderlich, einen solchen mit Quecksilbercontact zu nehmen.

Langley¹⁾ um das Zwanzigfache übertroffen wurde, ist auf Rechnung seines über 30 mal empfindlicheren Galvanometers zu setzen. Als Maass der Empfindlichkeit des angewandten Thermoskops mag der Umstand angesehen werden, dass ein Argandbrenner mittlerer Grösse in 1 m Entfernung einen Ausschlag von ca. 60 Scalentheilen hervorbrachte.

Wurde der Bolometerwiderstand belichtet, was durch Aufziehen einer in den Strahlengang eingeschalteten Klappvorrichtung mit Schnurlauf geschah, so setzte sich der Spiegel sofort in rasche Bewegung, erreichte bald ein Maximum der Elongation, beschrieb eine rückläufige Bewegung um etwa 5 Proc. des Gesamtbetrags und näherte sich dann langsam und stetig dem endgültigen Ausschlag. Beim Herablassen der Klappe kehrte der Spiegel nach einer einzigen Schwankung in die Ruhelage zurück. Es wurde bei allen folgenden Messungen nur das erste Maximum der Elongation abgelesen und sofort die Klappe herabgelassen. Es wurde hierdurch ermöglicht, eine symmetrische Versuchsreihe von acht Wechselbeobachtungen in 5 Minuten herzustellen, einem Zeitraum, innerhalb dessen sich die Intensität der Wärmequelle kaum um einen messbaren Betrag änderte.

III. Prüfung der Methode.

1. Da die bei den Beobachtungen abgelesenen Galvanometerausschläge theoretisch in sehr complicirter Weise von der Energie der Strahlung abhängen, erschien es nothwendig, den experimentellen Beweis ihrer Proportionalität mit dieser zu erbringen.

Der Beweis lässt sich in drei Gruppen gliedern.

a) Es ist erstens nachzuweisen, dass die Ausschläge proportional der Stromintensität sind, d. h. dass der k fachen Stromintensität, unabhängig von ihrer absoluten Grösse, auch der k fache Ausschlag entspricht.

Zu diesem Zwecke wurde in den Gang der Lichtstrahlen eine absorbirende Platte eingeschaltet. Es sei nun die Potentialdifferenz, die durch directe Belichtung des Bolometerwiderstandes an den Enden des Brückendrahtes hervor-

1) Langley, Phil. Mag. (1) 21. p. 402. 1886.

gebracht wird gleich E , diejenige nach Einschalten der absorbirenden Platte gleich $\alpha \cdot E$, so muss sich unabhängig von der absoluten Grösse der Ausschläge, wenn diese durch Einschalten von Widerstand in die Galvanometerleitung variiert werden, ein bestimmtes Ausschlagsverhältniss α ergeben. Die folgende Tabelle enthält eine solche Versuchsreihe. v bedeutet darin die Ordnungsnummer; α_v und β_v , die Ausschläge bei direkter Belichtung und nach Einschalten der Platte, sind Mittel aus vier Beobachtungen.

Tabelle IV.

v	α_v	β_v	α_v
1	579	290	0,501
2	293	145,7	0,498
3	144,5	72,2	0,500
4	46,2	23,5	0,508

Die Schwankungen von α liegen innerhalb der Fehlergrenze.

b) Es ist ferner leicht einzusehen, dass die Stromintensitäten im Brückenzweig den Temperaturerhöhungen des Bolometerwiderstandes proportional sein müssen. Eine einfache Rechnung ergibt nämlich für den vorliegenden Fall, in welchem die vier Vergleichswiderstände und der Widerstand des Galvanometers fast gleiche Grösse (W) besitzen:

$$\delta i = \alpha \cdot \frac{J}{8} \cdot \delta t.$$

Hierin bedeutet J die Stromintensität im Hauptstromkreis, α den Temperaturcoefficienten des Bolometerwiderstandes, δt die Temperaturerhöhung, δi den erzeugten Strom in der Brücke:

$$\delta i = \text{const. } \delta t,$$

denn J ist bei der Kleinheit der vorkommenden Temperaturerhöhungen gegen δi und δt als constant zu betrachten.

c) Es bleibt schliesslich der Nachweis zu führen, dass die Temperaturerhöhung des Bolometerwiderstandes proportional ist der Energie der Strahlung, durch welche sie hervorgebracht wird.

Es kann dies folgendermassen geschehen: Es sei die Energie einer homogenen Scheibe gleich a , diejenige nach

Einschalten einer Platte I gleich b , diejenige nach Einschalten einer Platte II gleich c , so ist sie nach Einschalten der beiden Platten¹⁾ I und II hintereinander gleich:

$$d = \frac{b \cdot c}{a}, \text{ oder } \frac{b \cdot c}{a \cdot d} = 1.$$

Ist nun die Erwärmung tatsächlich proportional der Energie, so muss sich die analoge Relation zwischen den Temperaturerhöhungen, also auch zwischen den abgelesenen Ausschlägen auffinden lassen.

Eine diesbezügliche Versuchsreihe ergab im Mittel aus vier Beobachtungen:

$$a = 398 \quad b = 227 \quad c = 204 \quad d = 117$$

und hieraus: $b \cdot c / a \cdot d = 1,005$.

Eine zweite mit anderen Platten ausgeführte Reihe ergab:

$$b \cdot c / a \cdot d = 1,007.$$

In beiden Fällen liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze, und man ist somit zu der Annahme berechtigt, dass die Temperaturerhöhung proportional der Energie der Strahlung wächst.

Fasst man Anfangs- und Endglied der Schlusskette zusammen, so erhellt, dass, zum mindesten für homogenes Licht, die abgelesenen Ausschläge tatsächlich ein Maass für die Intensität der Strahlung sind.

Dass das Bolometer auch für Strahlen verschiedener Wellenlänge die gleiche Aufnahmefähigkeit besitzt, bedarf hier keines Beweises, da es sich in der vorliegenden Arbeit vorzüglich um relative Messungen, d. h. Vergleiche von Strahlungen gleicher Wellenlänge handelt. Uebrigens liegt diese Voraussetzung, welche sich auf die Annahme gründet, dass Russ ein vollkommen schwarzer Körper ist, allen absoluten Messungen zu Grunde, die bisher auf thermoskopischem Gebiet vorgenommen wurden.

2. Die in dem Folgenden gegebenen Zahlenwerthe für das Reflexionsvermögen der Metalle sind beobachtet und gelten daher, streng genommen, für eine Incidenz von 12

1) Um die durch wiederholte Reflexion an den Platten hervorgebrachten Fehler zu vermeiden, wurde hierbei die eine Platte vor, die andere hinter dem Spalt eingeschaltet.

bis 15° . Es lässt sich indessen leicht zeigen, dass die erhaltenen Resultate mit sehr geringer Abweichung (weniger als 2 Proc.) auch für normale Incidenz Geltung besitzen.

Es ist nämlich klar, dass bei schiefer Incidenz das Reflexionsvermögen für natürliches Licht der Grösse nach zwischen demjenigen für normal und demjenigen für parallel der EinfallsEbene polarisiertes Licht liegen muss. Es ist ferner bekannt, dass, vom Hauptfeinfallsinkel an gerechnet, bei abnehmendem Incidenzwinkel das Reflexionsvermögen des normal zur EinfallsEbene polarisierten Strahles wächst, dasjenige des parallel polarisierten abnimmt. Sind daher diese beiden Werthe bei einer gewissen Kleinheit der Incidenz einander nahezu gleich, d. h. ihr Verhältniss Q mit geringer Abweichung gleich Eins geworden, so ist der Fehler, den man bei Uebertragung des bei dieser Incidenz beobachteten Reflexionsvermögens auf den Fall der normalen Incidenz begeht, jedenfalls procentisch kleiner, als diese Abweichung in Bezug auf die Einheit. Die folgende Tabelle enthält eine Beobachtungsreihe von Jamin¹⁾, in welcher die Grösse Q für eine Stahlplatte als Function des Incidenzwinkels experimentell festgestellt wird.

Incidenz	Quadratwurzel aus Intens. senkr. z. Einfalls- ebene pol. Lichts	Quadratwurzel aus Intens. parallel. z. Einfalls- ebene pol. Lichts	\sqrt{Q}	Q
85°	0,719	0,951	0,756	0,571
80	0,547	0,945	0,578	0,334
75	0,566	0,946	0,598	0,357
70	0,545	0,919	0,595	0,354
60	0,630	0,897	0,703	0,494
40	0,688	0,780	0,880	0,774
20	0,770	0,780	0,988	0,977

Es ist hiernach mit Sicherheit anzunehmen, dass zum mindesten für Stahl bei einer Incidenz von 15° der Fehler nicht 2 Proc. des Gesammtbetrages übersteigt, wahrscheinlich aber bedeutend kleiner ist.

Dass sich die übrigen Metalle ganz analog verhalten, geht aus der bereits citirten Arbeit von de la Provostaye und P. Desains deutlich hervor. Es können also auch für

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 19. p. 304. 1847.

jene die gewonnenen Resultate auf den Fall der normalen Incidenz übertragen werden.

3. Zur weiteren Prüfung der Methode wurde das Reflexionsvermögen einer Glasplatte von bekanntem Brechungsvermögen untersucht und dasselbe mit den aus der Fresnel'schen Formel:

$$R = J \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

berechneten Werthen verglichen.

Es wurde hierzu die nämliche Glassorte gewählt, aus welcher das Prisma gearbeitet war, und daraus eine planparallele Platte gefertigt, deren eine Fläche hoch polirt und deren andere matt geschliffen und geschwärzt wurde, sodass nur die Reflexion von einer einzigen Fläche in Betracht kam.¹⁾

In der folgenden Tabelle sind die hierbei erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Die unter Einzelbeobachtungen aufgeführten Werthe sind wiederum Mittel aus fünf Wechselbeobachtungen.

Tabelle V.

λ	Reflexionsvermög. beob.		Reflexionsverm. ber.	Differenz
	Einzelbeob.	Mittel		
$0,60 \mu$	0,074			
	0,068			
	0,078	0,071	0,069	+0,002
	0,067			
	0,068			
	0,068			
$1,00 \mu$	0,070			
	0,068			
	0,068	0,068	0,067	+0,001
	0,066			
	0,063			
	0,068			
$2,00 \mu$	0,070			
	0,067			
	0,067	0,067	0,065	+0,002
	0,067			
	0,062			
	0,064			
$3,2 \mu$ bis	0,067			
	0,057	0,062	0,063	-0,001
$3,8 \mu$	0,060			

1) Es ist hierbei zu bemerken, dass die Platte an den beiden folgenden Tagen nach ihrer Anfertigung untersucht wurde. Wie Lord Rayleigh nachgewiesen hat (Nat. 35. p. 64. 1886), ist dies auf die Anwendbarkeit der Fresnel'schen Formel von sehr erheblichem Einfluss.

Die Uebereinstimmung der Zahlen ist im ganzen befriedigend. Sie wäre eine bessere, wenn nicht die Ausschläge im reflectirten Licht im Gegensatz zu denen bei directer Belichtung sehr klein wären (30 bis 40 Scalentheile gegen 400 bis 600). Dieser Missstand fällt bei den an Metallspiegeln angestellten Messungen weg, wodurch dort eine bei weitem grössere Genauigkeit erzielt wird. Es kann aber schon aus den obigen Versuchen auf den ungefährnen Betrag der Dispersion geschlossen werden.

IV. Beobachtungen und Ergebnisse.

Es wurde im ganzen das Reflexionsvermögen von fünf Metallen, nämlich Silber, Gold, Kupfer, Eisen und Nickel untersucht und wenn möglich den verschiedenen Modificationen derselben Sorge getragen. Die hierbei sich ergebenen Abweichungen waren indessen bei allen Metallen, vielleicht mit Ausnahme des Goldes, so gering, dass sie wohl mehr auf Rechnung verschiedenartiger und verschieden hoher Politur zu setzen sind. Es ist daher bei der schliesslichen Zusammenstellung aus den für verschiedene Spiegel desselben Metalls erhaltenen Werthe das Mittel genommen worden.

Diese Messungen erfolgten an den fünfzehn in Tab. II aufgeführten Stellen des Spectrums.

Je acht Wechselbeobachtungen wurden zu einem Mittel vereinigt und nach jeder solchen Reihe die Einstellung des Apparates erneuert. Das Hauptmittel aus fünf bis sechs solchen Versuchsreihen wurde schliesslich als Reflexionsvermögen des Spiegels für die betreffende Wellenlänge angegeben.

Um die Grösse der vorkommenden Beobachtungsfehler hervortreten zu lassen, sind für die beiden untersuchten Nickelspiegel die Mittel erster Art mit angegeben worden. Sie sind in den folgenden Tabellen als Einzelbeobachtungen bezeichnet.

Nickelspiegel Nr. 1 (electrolytisch vernickelte Messingplatte).

λ	Reflexionsverm.		λ	Reflexionsverm.		λ	Reflexionsverm.	
	Einzelbeob.	Mittel		Einzelbeob.	Mittel		Einzelbeob.	Mittel
$0,45\mu$	63,0			68,0			80,6	
	61,3			66,9			79,7	
	62,7	62,0	$0,70\mu$	67,6	$67,6$	$1,40\mu$	79,4	$81,0$
	61,8			67,3			83,7	
	60,9			68,0			81,8	
	61,2			68,9			84,1	
$0,50\mu$	60,0			71,2			82,2	
	61,9	61,0	$0,80\mu$	71,0	$70,1$	$1,65\mu$	82,8	$83,6$
	61,4			68,8			85,3	
	61,0			70,6			83,3	
	62,0			73,4			84,2	
$0,55\mu$	62,1			72,6			83,7	
	60,9	61,8	$0,90\mu$	74,5	$73,0$	$2,00\mu$	84,0	$84,2$
	61,6			71,3			85,0	
	62,6			73,0			83,9	
	62,7			77,3			87,8	
$0,60\mu$	62,0			78,9		$2,3$	87,5	
	62,8	62,9	$1,00\mu$	76,4	$77,3$	$2,7\mu$	89,3	$88,4$
	63,7			76,5			89,6	
	63,2			77,3			88,0	
	67,7			79,5			91,0	
$0,65\mu$	63,7			77,5		$2,7$	92,0	
	66,1	65,5	$1,15\mu$	78,9	$79,3$	$3,2\mu$	91,6	$91,3$
	64,2			80,9			91,1	
	65,8			80,0			90,9	

Nickelspiegel Nr. 2 (Platte aus reinem Nickel).

$0,45\mu$	62,8			67,5			82,4	
	58,1			68,9			82,2	
	62,5	61,4	$0,70\mu$	68,8	$68,1$	$1,40\mu$	81,4	$82,5$
	60,2			67,4			82,7	
	63,2			67,7			83,3	
	62,0			69,6			84,9	
$0,50\mu$	60,9			71,2			84,7	
	59,3	61,0	$0,80\mu$	70,5	$70,8$	$1,65\mu$	84,7	$84,8$
	60,9			71,6			83,8	
	61,6			71,3			83,3	
	63,3			72,0			85,3	
$0,55\mu$	61,4			75,8			85,1	
	62,6	62,5	$0,90\mu$	72,8	$73,3$	$2,00\mu$	85,0	$84,9$
	62,7			73,0			83,8	
	62,6			72,8			85,3	
	64,5			77,2			88,7	
$0,60\mu$	65,0			77,6		$2,3$	88,9	
	63,1	64,0	$1,00\mu$	75,5	$77,5$	$2,7\mu$	88,8	
	64,5			78,7			88,1	$88,7$
	62,3			78,3			89,0	
	66,5			80,3			91,9	
$0,65\mu$	65,8			79,5		$2,7$	91,0	
	67,3	66,1	$1,15\mu$	83,2	$81,6$	$3,2\mu$	94,0	$92,2$
	66,5			82,7			90,3	
	64,3			82,6			90,7	

Silberspiegel
Nr. 1.

(Feinsilberplatte, auf eine Kupferplatte aufgelöhtet.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	86,0
0,50 "	87,9
0,55 "	88,9
0,60 "	91,4
0,65 "	92,9
0,70 "	93,3
0,80 "	94,2
0,90 "	95,1
1,00 "	96,3
1,15 "	96,8
1,40 "	97,1
1,65 "	97,6
2,00 "	97,2
2,3 bis 2,7 μ	96,3
2,7 " 3,2 "	98,0

Silberspiegel
Nr. 2.

(Versilberte Kupferplatte.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	88,0
0,50 "	89,3
0,55 "	91,7
0,60 "	94,0
0,65 "	93,8
0,70 "	96,0
0,80 "	96,3
0,90 "	96,5
1,00 "	96,8
1,15 "	97,2
1,40 "	97,7
1,65 "	97,9
2,00 "	97,4
2,3 bis 2,7 μ	97,8
2,7 " 3,2 "	98,6

Goldspiegel
Nr. 1.

(Nach dem Rössler'schen Verfahren auf Spiegelglas gebrannt.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	42,4
0,50 "	54,0
0,55 "	69,5
0,60 "	79,0
0,65 "	84,3
0,70 "	89,7
0,80 "	91,8
0,90 "	95,0
1,00 "	97,1
1,15 "	97,8
1,40 "	98,3
1,65 "	97,6
2,00 "	95,8
2,3 bis 2,7 μ	90,1
2,7 " 3,2 "	84,8

Goldspiegel
Nr. 2.

(Feingoldplatte auf eine Kupferplatte aufgelöhtet.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	44,5
0,50 "	56,3
0,55 "	72,7
0,60 "	82,0
0,65 "	86,2
0,70 "	90,8
0,80 "	93,1
0,90 "	95,4
1,00 "	96,6
1,15 "	96,9
1,40 "	96,0
1,65 "	96,4
2,00 "	95,0
2,3 bis 2,7 μ	89,8
2,7 " 3,2 "	86,0

Kupferspiegel Nr. 1.
(Platte aus gewalztem Kupfer.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	52,0
0,50 "	54,5
0,55 "	69,3
0,60 "	78,1
0,65 "	81,4
0,70 "	84,2
0,80 "	86,3
0,90 "	88,1
1,00 "	89,1
1,15 "	89,7
1,40 "	91,1
1,65 "	93,0
2,00 "	94,3
2,3 bis 2,7 μ	95,1
2,7 " 3,2 "	95,1

Eisenspiegel Nr. 1.
(Platte aus gewöhnlichem Eisen.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	58,8
0,50 "	57,8
0,55 "	56,2
0,60 "	57,6
0,65 "	60,0
0,70 "	61,8
0,80 "	63,8
0,90 "	65,1
1,00 "	68,8
1,15 "	72,3
1,40 "	74,4
1,65 "	77,7
2,00 "	80,5
2,3 bis 2,7 μ	86,5
2,7 " 3,2 "	89,1

Kupferspiegel Nr. 2.
(Platte aus electrolytischem Kupfer.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	54,0
0,50 "	55,2
0,55 "	70,7
0,60 "	77,2
0,65 "	79,9
0,70 "	82,5
0,80 "	84,6
0,90 "	87,6
1,00 "	88,8
1,15 "	89,3
1,40 "	91,6
1,65 "	93,1
2,00 "	93,5
2,3 bis 2,7 μ	95,0
2,7 " 3,2 "	97,0

Eisenspiegel Nr. 2.
(Magnetischer Stahlspiegel aus einem
Wiedemann'schen Galvanometer.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	58,5
0,50 "	57,6
0,55 "	56,0
0,60 "	57,4
0,65 "	59,1
0,70 "	61,0
0,80 "	63,4
0,90 "	64,3
1,00 "	69,3
1,15 "	72,2
1,40 "	74,2
1,65 "	79,1
2,00 "	80,5
2,3 bis 2,7 μ	86,8
2,7 " 3,2 "	90,2

Die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Ergebnisse werden in übersichtlicherer Form in Fig. 6 wiedergegeben. Von allgemeinen Sätzen lässt sich trotz der Unregelmässigkeit der Curven das Folgende erkennen:

1. Im allgemeinen ist das Reflexionsvermögen im ultravioletten grösser als im sichtbaren Gebiet des Spectrums.
2. Von den untersuchten Metallen zeigen die guten Leiter für Wärme und Electricität (Silber, Kupfer, Gold)

ein stärkeres Reflexionsvermögen als die schlechten (Nickel und Eisen).¹⁾

Zusammenstellung der für sämmtliche Metalle erhaltenen Mittelwerthe.

λ	Silber	Gold	Kupfer	Eisen	Nickel
0,45 μ	87,0	43,4	53,0	58,7	61,7
0,50 "	88,3	56,1	54,8	57,7	61,0
0,55 "	90,3	71,1	70,0	56,1	62,1
0,60 "	92,7	80,5	77,7	57,6	63,4
0,65 "	93,3	85,3	80,7	59,6	65,8
0,70 "	94,5	90,3	83,3	61,4	67,8
0,80 "	95,2	92,4	85,4	63,6	70,4
0,90 "	95,8	95,2	87,3	64,7	73,1
1,00 "	96,5	96,8	88,9	69,0	77,4
1,15 "	97,0	97,3	89,5	72,3	80,4
1,40 "	97,4	97,0	91,3	74,3	81,7
1,65 "	97,7	97,0	93,0	78,4	83,9
2,00 "	97,3	95,4	93,9	80,5	84,5
2,3 bis 2,7 μ	97,0	89,0	95,0	86,6	88,0
2,7 " 3,2 "	98,3	84,2	96,4	89,6	91,7

3. Die Metalle mit normaler optischer Dispersion¹⁾ (Gold und Kupfer) zeigen im sichtbaren Gebiet auch starke Aenderungen des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge.

Bemerkenswerth ist noch die Aehnlichkeit im Verlaufe der Reflexionscurven von Nickel und Eisen. Beide Curven zeigen im sichtbaren Gebiet ein Minimum und steigen bis 1,2 μ ziemlich steil an, während von da ab ein sanfteres Ansteigen bemerkbar ist.

V. Vergleich der Ergebnisse mit den bereits bestimmten optischen Constanten der Metalle unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Theorie.

Wie bereits erwähnt wurde, hat Jamin das Reflexionsvermögen einiger Metalle aus dem experimentell gefundenen Haupteinfallswinkel H und Hauptazimuth B nach der Cau-

1) Auch Platin bestätigt diese Regel. Es ist zwar nicht gelungen, vollkommen ebene und diffusionsfreie Platinspiegel herzustellen, indessen ergeben die an dicken, nach dem Rössler'schen Verfahren auf Glas niedergeschlagenen Platinspiegeln ausgeführten Versuche in Uebereinstimmung mit den Angaben von de la Provostaye und Desains ein Reflexionsvermögen von etwa 60 bis 70 Proc. im sichtbaren Spectrum und 70 bis 80 Proc. im äussersten Ultraroth. Das mittlere Reflexionsvermögen von Platin ist also gleich dem des Eisens.

2) Kundt, Wied. Ann. 34. p. 482. 1888.

chyschen Theorie berechnet. Auch Quincke¹⁾ hat für eine grössere Reihe von Metallen diese beiden optischen Constanten festgestellt.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werthe, welche die Cauchy'sche Theorie²⁾ unter Zugrundeliegung der von Jamin und Quincke bestimmten Constanten B und H für das Reflexionsvermögen liefert, mit den Ergebnissen dieser Untersuchung. Eine Berechnung des Reflexionsvermögens nach der Theorie von Voigt ist unterblieben, da diese Theorie in der Berechnung erheblich unbequemer ist und nahezu die gleichen Zahlenwerthe liefert.

Metall	Farbe	Reflexionsvermögen beob.	Reflexionsvermögen	
			berechn. aus H und B v. Jamin	berechn. aus H und B v. Quincke
Silber	roth (C)	93,3	92,9	87,3
	grün (E)	89,3	90,2	80,9
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	87,0	87,5	73,5
Gold	roth (C)	85,3	—	91,4
	grün (E)	63,6	—	70,7
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	43,4	—	34,8
Kupfer	roth (C)	80,7	68,2	76,7
	grün (E)	61,7	47,0	64,4
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	53,0	42,3	38,9
Eisen	roth (C)	59,6	60,9	52,8
	grün (E)	56,9	59,3	54,0
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	58,7	60,4	56,5
Nickel	roth (C)	65,8	—	66,4
	grün (E)	61,6	—	60,4
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	61,7	—	56,3

Die Uebereinstimmung ist keine sehr befriedigende. Die Gründe dafür sind ausser in der Verschiedenheit des un-

1) Quincke, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 336. 1874.

2) Die bei der numerischen Ausrechnung verwendeten Formeln sind dem Lehrbuch von Wüllner (Experimentalphysik 2. p. 551) entlehnt, welches den Beer'schen Entwicklungsgang in sehr übersichtlicher Weise wiedergibt.

suchten Materials hauptsächlich in einer grossen Unsicherheit in der Bestimmung des Hauptazimuths B zu suchen.¹⁾ Die Angaben der beiden Beobachter bezüglich dieser Constanten differiren erheblich, während ihre Werthe von H in besserer Uebereinstimmung sind.

Dieser Umstand legt es nahe, eine Bestimmung der Extinctionscoefficienten und Brechungsexponenten der Metalle aus dem Reflexionsvermögen einerseits und dem Haupteinfallswinkel andererseits vorzunehmen und die Resultate dieser Rechnung mit den von Kundt auf directem Wege gefundenen Werthen zu vergleichen. Die hierbei auftretenden transcendenten Gleichungen können mittelst graphischer Methoden hinreichend genau gelöst werden. Die Ergebnisse dieser nicht schwierigen, aber etwas mühevollen Arbeit sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Metall	Farbe	Reflexionsverm. R	Haupt-einfallswinkel H	Extinc-tions-coeff. k	Brechungs-exp. n	n von Kundt beob.
Silber	roth	93,3	75° —	3,46	0,24 ²⁾	0,27
	grün	89,3	71 30	2,67	0,23	—
	blau	87,0	68 11	2,12	0,20	—
Gold	roth	85,3	72° 47'	2,91	0,38	0,38
	grün	63,6	66 32	1,86	0,53	—
	blau	43,4	64 15	1,52	0,79	1,00
Kupfer	roth	80,7	71° 21'	2,61	0,45	0,45
	grün	61,7	68 44	2,13	0,69	—
	blau	53,0	67 44	1,94	0,85	0,95
Eisen	roth	59,6	76° 20'	3,35	2,10	1,81
	grün	56,9	74 46	2,97	1,80	—
	blau	58,7	73 12	2,72	1,32	1,52
Nickel	roth	65,8	77° 22'	3,79	2,08	2,17
	grün	61,6	74 55	3,12	1,62	—
	blau	61,7	73 5	2,77	1,21	1,85

1) Vgl. Voigt, Wied. Ann. 23, p. 143. 1884.

2) Haughton (Phil. Trans. 1, p. 122. 1863) erhält für rothes Licht und verschiedene Silbersorten Werthe von H zwischen $H = 72^{\circ} 7'$ und $H = 78^{\circ} 22'$; im Mittel $H = 76^{\circ} 12'$, was unter Voraussetzung der Zahl $R = 93,3$ einem Extinctionscoefficienten $k = 3,82$ und einem Brechungsexponenten $n = 0,29$ entspricht.

Die Haupteinfallswinkel H sind für Silber und Kupfer den Beobachtungen von Jamin entlehnt, diejenigen für Gold, Eisen und Nickel denen von Quincke. Die Uebereinstimmung mit den von Kundt beobachteten Brechungsexponenten ist durchaus zufriedenstellend, namentlich im Roth. Die Abweichungen im Blau sind jedenfalls zum Theil Folge des Umstandes, dass nicht in beiden Fällen das Blau der gleichen Wellenlänge benutzt wurde.

Wernicke¹⁾ hat den Extinctionscoefficienten des Silbers experimentell ermittelt. Er findet als Mittel aus fünf an verschiedenem Material gemachten Beobachtungen:

$$\text{für roth } (C): \quad k = 3,57,$$

$$\text{für grün } (E): \quad k = 2,95,$$

$$\text{für blau } \left(\frac{F+G}{2}\right): \quad k = 2,55.$$

Auch hier lassen sich die Abweichungen von den oben erhaltenen Zahlen in ungezwungener Weise aus den Beobachtungsfehlern erklären. Es scheint somit aus der Summe des vorgelegten Beobachtungsmaterials hervorzugehen, dass die metalloptischen Theorien auch in Bezug auf die Intensität des reflectirten Lichtes den wahren Sachverhalt in treffender Weise wiederzugeben geeignet sind.

Die vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassen des Hrn. Prof. Kundt im physikalischen Laboratorium zu Strassburg begonnen und in Berlin vollendet. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle diesem meinem verehrten Lehrer für seine werthvollen und bereitwilligen Rathschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

1) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 65. 1878.

III. *Ueber den Einfluss elastischer Deformationen, speciell einseitigen Druckes, auf das optische Verhalten krystallinischer Körper;*
von **Friedrich Pockels.**

(Fortsetzung von p. 172.)

2. **Beobachtungen an Quarz.**

A. **Beschreibung der benutzten Prismen.**

Das Material war demselben brasilianischen linksdrehenden Krystalle entnommen, aus welchem ein Theil der von Hrn. Prof. Voigt zur Bestimmung der Elasticitätconstanten des Quarzes verwendeten Stäbchen geschnitten war. Die aus demselben von Dr. Steeg u. Reuter angefertigten rechtwinkligen Prismen erwiesen sich bei der optischen Untersuchung als vollkommen homogen, mit Ausnahme des Prismas II*, an dessen einem Ende Spuren von Zwillingsbildung bemerkbar waren. Zunächst sollen die Querdimensionen und die Orientirung der einzelnen Prismen angegeben werden; die Länge (oder Höhe) betrug bei allen 13 mm. Die Richtungen und zugleich die mittleren Längen der drei Prismenkanten sollen mit *L*, *B*, *D* bezeichnet werden; es wird das bei den Formeln für das rhomboëdrische System definirte Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 zu Grunde gelegt.

Prisma I. $B = 5,02$ mm, $D = 2,52$ mm, D nahezu \parallel der z^0 -Axe (optischen Axe), $L \parallel x^0$.

Pr. II. $B = 5,01$, $D = 2,50$. $L \parallel x^0$, $B \parallel z^0$, $D \parallel y^0$.

Pr. II*. $B = 5,005$, $D = 2,50$. Orientirt wie II.

Pr. III. $B = 5,005$, $D = 2,50$. $L \parallel z^0$, $B \parallel x^0$, $D \parallel y^0$.

Pr. IV. $B = 5,00$, $D = 2,49$, später (bei den Messungen der absoluten Verzögerungen, nachdem die breiten Seitenflächen neu polirt waren,) = 2,46. $D \parallel x^0$, *L* liegt im Quadranten zwischen der $+z^0$ - und $+y^0$ -Axe und bildet mit $+z^0$ den Winkel $\alpha = 44^\circ 40'$, ist also ungefähr \perp zu einer Fläche *+R*.

Pr. V. $B = 5,00$, D zuerst = 2,48, dann = 2,46. D ist $\parallel x^0$, *L* liegt zwischen der $+z^0$ - und $-y^0$ -Axe und bildet mit $+z^0$ den Winkel $\alpha' = 44^\circ$, ist also ungefähr \perp zu einer Fläche *-R*.

Pr. VI. $B = 5,02$, $D = 2,46$. $D \parallel y^0$, *L* bildet mit z^0 den Winkel $\alpha'' = 44^\circ \frac{1}{2}$.

Ausser diesen Platten war noch eine achte angefertigt worden, deren breite Seitenflächen der Hauptaxe parallel waren, und welche als Compensationsplatte dienen sollte, aber als solche nur zum Prisma III passte.

Bei den Prismen I bis III waren Abweichungen von 1 bis $2\frac{1}{2}^{\circ}$ von der angegebenen Orientirung vorhanden; da dieselben aber bei diesen Prismen nur sehr geringen Einfluss auf die beobachteten Grössen haben konnten, sollen sie nicht berücksichtigt werden. Bei der Bestimmung der Orientirung mit Hülfe eines Polarisationsmikroskopes wurde nur eine Genauigkeit von etwa $\frac{1}{3}^{\circ}$ erreicht. Ein Fehler von diesem Betrage hat schon merklichen Einfluss auf die durch den Druck bewirkten Verzögerungen in den Prismen IV, V und VI; allein eine genauere Bestimmung der Orientirung hätte doch wenig Werth gehabt in Anbetracht der über die wahre Druckrichtung und die Aufstellung der Prismen herrschenden Unsicherheit.

B. Bestimmung der Deformation der einzelnen Prismen.

Auf die Prismen wurde vermittelst des oben beschriebenen Hebels ein einseitiger Druck p in der Richtung von L ausgeübt. Nimmt man an, dass derselbe auf dem ganzen Querschnitte gleichförmig vertheilt ist, so kann man den Hauptgleichungen für das elastische Gleichgewicht dadurch genügen, dass man X_x, \dots, Y_z, \dots constant setzt. Bezeichnet man die auf das Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 bezogenen Richtungscosinus der Richtungen L, B, D resp. mit $l_1, l_2, l_3; m_1, m_2, m_3; n_1, n_2, n_3$, so lauten die Grenzbedingungen für die drei Flächenpaare der Prismen:

$$p l_1 = X_x l_1 + X_y l_2 + Z_x l_3,$$

$$p l_2 = X_y l_1 + Y_y l_2 + Y_z l_3,$$

$$p l_3 = Z_x l_1 + Y_z l_2 + Z_z l_3;$$

$$0 = X_x m_1 + X_y m_2 + Z_x m_3, \quad 0 = X_x n_1 + X_y n_2 + Z_x n_3,$$

$$0 = X_y m_1 + Y_y m_2 + Y_z m_3, \quad 0 = X_y n_1 + Y_y n_2 + Y_z n_3,$$

$$0 = Z_x m_1 + Y_z m_2 + Z_z m_3; \quad 0 = Z_x n_1 + Y_z n_2 + Z_z n_3.$$

Aus diesen Gleichungen bestimmen sich die constanten Werthe von X_x, \dots, Y_z, \dots wie folgt:

$$X_x = p l_1^2, \quad Y_y = p l_2^2, \quad Z_z = p l_3^2,$$

$$Y_z = p l_2 l_3, \quad Z_x = p l_3 l_1, \quad X_y = p l_1 l_2.$$

Diese Formeln sind übrigens auch dann noch streng richtig, wenn p auf dem Querschnitte des Prismas nicht constant, sondern eine lineare Function der Coordinaten ist, was bei der Berechnung der Beobachtungen immer vorausgesetzt wird.

Nun ist für

(23) $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Pr. I, II u. II*} & l_1=1; \text{ folgl. } X_x=p, Y_y=Z_z=Y_z=Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. III} & l_2=1; \text{ folgl. } Z_z=p, X_x=Y_y=Y_z=Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. IV} & l_1=0, l_2=\sin \alpha, l_3=\cos \alpha; \text{ folgl. } X_x=0, Y_y=p \sin^2 \alpha, Z_z=X_y=0; \\ & Z_z=p \cos^2 \alpha, Y_z=\frac{1}{2} p \sin 2 \alpha, Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. V} & l_1=0, l_2=-\sin \alpha', l_3=\cos \alpha'; \text{ folgl. } X_x=0, Y_y=p \sin^2 \alpha', \\ & Z_z=p \cos^2 \alpha', Y_z=-\frac{1}{2} p \sin 2 \alpha', Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. VI} & l_1=\sin \alpha'', l_2=0, l_3=\cos \alpha''; \text{ folgl. } X_x=p \sin^2 \alpha'', Y_y=0, \\ & Z_z=p \cos^2 \alpha'', Z_x=\frac{1}{2} p \sin 2 \alpha'', Y_z=X_y=0. \end{array} \right.$

Die Deformationsgrössen x_x, \dots, y_z, \dots erhält man aus den Druckkräften X_x, \dots, Y_z, \dots nach folgenden Gleichungen:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_x = -\{s_{11} X_x + s_{12} Y_y + s_{13} Z_z + s_{14} Y_z\}, \\ y_y = -\{s_{12} X_x + s_{11} Y_y + s_{13} Z_z - s_{14} Y_z\}, \\ z_z = -\{s_{13} X_x + s_{14} Y_y + s_{33} Z_z\}, \\ y_z = -\{s_{44} Y_z + s_{14} X_x - s_{11} Y_y\}, \\ z_x = -\{s_{44} Z_z + 2s_{14} X_y\}, \\ x_y = -\{2s_{14} Z_z + 2(s_{11} - s_{12}) X_y\}, \end{array} \right.$$

worin die Constanten $s_{h\bar{h}}$ nach den Bestimmungen von Hrn. Prof. Voigt¹⁾ für Quarz folgende Werthe haben:

$$s_{11} = 12,734 \cdot 10^{-8}, \quad s_{12} = -1,629 \cdot 10^{-8}, \quad s_{13} = -1,486 \cdot 10^{-8}, \\ s_{33} = 9,705 \cdot 10^{-8}, \quad s_{44} = 19,665 \cdot 10^{-8}, \quad s_{14} = -4,230 \cdot 10^{-8}.$$

C. Messungen der relativen und absoluten Verzöge- rungen.

Prisma I. Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Es wurden nur Compensatorbeobachtungen angestellt. Dieselben ergeben im vorliegenden Falle aber wegen der elliptischen Polarisation nicht direct die relative Verzögerung, und es muss daher erst die Relation zwischen der letzteren und der beobachteten Streifenverschiebung abgeleitet werden.²⁾

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31, p. p. 474 u. 701. 1887.

2) Dies gilt eigentlich für alle Quarzplatten, allein für Strahlen, welche mit der optischen Axe Winkel von 45° resp. 90° bilden, sind die Schwingungen so nahe geradlinig, dass man die Ellipticität von vornherein vernachlässigen kann.

Ein Quarzkrystall wird durch einseitigen, senkrecht zur Hauptaxe ausgeübten Druck optisch zweiaxig. Dabei findet nach den Beobachtungen von Hrn. Mach in den Richtungen der beiden optischen Axen Circulärpolarisation statt, und zwar ist die Drehung der Polarisationsebene merklich dieselbe, wie in der Richtung der optischen Axe im undeformirten Krystall. Für die Fortpflanzung ebener Wellen in einem solchen optisch zweiaxigen, elliptisch polarisirenden Medium sollen hier diejenigen Gesetze angenommen werden, welche Hr. Prof. Voigt in seiner „Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Medien“¹⁾ entwickelt hat. Nach dieser Theorie pflanzen sich in jeder Richtung zwei elliptisch polarisirte Wellen fort, deren Schwingungsellipsen ähnlich sind und gekreuzt liegen, und zwar so, dass die Hauptaxen der Ellipsen in diejenigen Richtungen fallen, welche die Schwingungsrichtungen sein würden, wenn keine Circularpolarisation vorhanden wäre. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden Wellen sind gegeben durch:

$$\omega^2 = \frac{1}{2}(\omega_1^2 + \omega_2^2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_r^0 - \omega_l^0)^2},$$

wo ω_1 , ω_2 die Geschwindigkeiten sind, mit welchen sich die beiden Wellen bei fehlender Circularpolarisation in der betreffenden Richtung fortpflanzen würden, und ω_r^0 , ω_l^0 die Geschwindigkeiten der rechts, resp. links rotirenden Welle parallel der optischen Axe im undeformirten Krystalle. Die untersuchten Prismen waren linksdrehend, also $\omega_l^0 > \omega_r^0$; setzt man fest, dass immer der absolute Werth der Quadratwurzel genommen werden soll, so liefert daher der obige Ausdruck mit dem positiven Vorzeichen ω_1^2 , mit dem negativen ω_2^2 . Es sei $\omega_1 > \omega_2$ und x_1 das Verhältniss der kleinen zur grossen Axe der Schwingungsellipse des links rotirenden, x_2 das Verhältniss der gleich liegenden Axen der Schwingungsellipse des rechts rotirenden Strahles. Dann ist nach der Voigt'schen Theorie:

$$x_1^2 = \frac{\omega_l^2 - \omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega_2^2} = \frac{\sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_l^0 - \omega_r^0)^2} - (\omega_1^2 - \omega_2^2)}{\sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_l^0 - \omega_r^0)^2} + (\omega_1^2 - \omega_2^2)},$$

$$x_2^2 = \frac{\omega_r^2 - \omega_1^2}{\omega_r^2 - \omega_2^2} = \frac{1}{x_1^2},$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 893. 1883.

$$\left| \begin{array}{l}
 z_1 + z_2 = \frac{1 + z_1^2}{z_1} = \frac{2 \cdot \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_l^0 - \omega_r^0)^2}}{\omega_l^0 - \omega_r^0}, \\
 z_1 - z_2 = \frac{2 (\omega_2^2 - \omega_1^2)}{\omega_l^0 - \omega_r^0}, \\
 \frac{z_1 - z_2}{z_1 + z_2} = \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{\sqrt{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2 + (\omega_l^0 - \omega_r^0)^2}}, \\
 \omega_l^2 - \omega_r^2 = \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_l^0 - \omega_r^0)^2}.
 \end{array} \right. \quad (27)$$

Das Quarzprisma I wurde in der Richtung der x^0 -Axe comprimirt, daher war, entsprechend den Beobachtungen von Pfaff, Mach u. s. w., die x^0z^0 -Ebene die Ebene der optischen Axen im comprimirten Krystall, also die y^0 -Axe parallel der mittleren Axe des Ovaloids, und ω_z die kleinste, ω_x die grösste Lichtgeschwindigkeit. Demnach ist:

$$\omega_1^2 - \omega_2^2 = (\omega_x^2 - \omega_z^2) \sin u \sin v,$$

wo u , v die Winkel sind, welche die Wellennormale mit den beiden optischen Axen bildet. Führt man den Winkel 2Ω zwischen den optischen Axen ein, welcher bestimmt ist durch:

$$\sin^2 \Omega = \frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{\omega_x^2 - \omega_z^2},$$

so wird:

$$(28) \quad \omega_1^2 - \omega_2^2 = (\omega_x^2 - \omega_y^2) \frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega},$$

oder, wenn man die Abkürzung $(\omega_x^2 - \omega_y^2)/(\omega_l^0 - \omega_r^0) = x$ einführt,

$$(28) \quad \omega_1^2 - \omega_2^2 = (\omega_l^0 - \omega_r^0) \frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} \cdot x;$$

also wird:

$$\begin{aligned}
 \omega_l^2 - \omega_r^2 &= (\omega_l^0 - \omega_r^0) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} x \right)^2}, \\
 \frac{z_1 + z_2}{2} &= \sqrt{1 + \left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} x \right)^2}, \quad \frac{z_2 - z_1}{z_2 + z_1} = \frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} \cdot x.
 \end{aligned}$$

Die Differenz $\omega_l^0 - \omega_r^0$ kann man durch die Drehung $\delta^0/2$ der Polarisationsebene in einer Quarzplatte von 1 mm Dicke ausdrücken; es ist:

$$\delta^0 = \delta_r^0 - \delta_l^0 = 2 \pi \left(\frac{1}{\lambda_r^0} - \frac{1}{\lambda_l^0} \right) = \frac{2 \pi v}{\lambda} \cdot \frac{\omega_l^0 - \omega_r^0}{\omega_l^0 \omega_r^0};$$

wenn man $\omega_l^0 \cdot \omega_r^0 \cdot (\omega_l^0 + \omega_r^0) = 2v^3/n_x^{0.3}$ setzt, wo n_x^0 den mittleren Brechungscoefficienten für die Richtung der optischen Axe bedeutet, so wird:

$$\omega_l^0 - \omega_r^0 = \frac{\delta^0}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{n_x^{0.3}} \cdot v^2,$$

worin δ^0 in Bogenmaass auszudrücken ist.

Die im Vorhergehenden entwickelten Formeln sollen nun zur Berechnung der an Prisma I angestellten Compensatorbeobachtungen angewendet werden. Zunächst ist über die letzteren selbst Folgendes zu bemerken. Vor der Belastung wurde der Analysator so gestellt, dass der Streifen im Compensator vollständig dunkel erschien, und diese Stellung wurde unverändert gelassen, ebenso diejenige des Polarisators, dessen Schwingungsebene $+45^\circ$ und -45° mit der Verticalebene bildete, wie bei allen Compensatorbeobachtungen. Bei der Belastung verschob sich dann der Streifen etwas nach rechts, wie bei allen Quarzprismen, wurde aber zugleich undeutlicher, weshalb hier keine grossen Belastungen angewendet werden konnten. Durch Drehung des Analysators liess sich zwar erreichen, dass der Streifen wieder schärfer, wenn auch nicht völlig dunkel wurde; allein diese Drehung wurde vermieden, weil sie eine sehr beträchtliche Verschiebung des Streifens zur Folge hatte. Das Azimuth der Schwingungsrichtung im Polarisator sei i und werde von der horizontalen $-y^0$ -Axe ab in positivem Sinne, d. h. gegen die vertical aufwärts gerichtete $+x^0$ -Axe hin, gerechnet. Dann sind die Schwingungscomponenten für eine auf den Compensator auffallende Welle:

|| der x^0 -Axe $\xi = A \sin i \cos r$, || der y^0 -Axe $-i = A \cos i \cos r$.

Im Compensator erhalte die verticale Schwingungscomponente die relative Verzögerung δ gegen die horizontale; dann sind die Schwingungscomponenten beim Austritt aus dem Compensator oder auch beim Eintritt in das Quarzprisma:

$$\xi = A \sin i \cos (r - \delta), \quad -i = A \cos i \cos (r - \delta).$$

Es soll nun angenommen werden, dass die Richtung der Lichtstrahlen genau parallel der z^0 -Axe und die Druckrichtung genau parallel der x^0 -Axe sei; dann pflanzen sich im Quarzprisma zwei entgegengesetzte rotirende elliptisch polarisierte Wellen fort, für welche die Hauptaxen der Schwingungsellipsen

parallel der x^0 - und y^0 -Axe sind. Für die schnellere, links rotirende Welle liegt die grosse Axe der Ellipse senkrecht zur Druckrichtung, ihre Schwingungscomponenten beim Eintritt in das Quarzprisma sind also $\xi_l = a_1 x_1 \sin(\tau' + d_l)$, $-\eta_l = a_1 \cos(\tau' + d_l)$, worin x_1 positiv und < 1 ist. Die Componenenten der rechts rotirenden Welle sind $\xi_r = -a_2 x_2 \sin(\tau' + d_r)$, $-\eta_r = a_2 \cos(\tau' + d_r)$, wo $x_2 = 1$, x_1 ist. Es ergibt sich:

$$a_1 \cos d_l = A' (x_2 \cos i + \sin i \sin \delta), \quad a_1 \sin d_l = A' \sin i \cos \delta, \\ a_2 \cos d_r = A' (x_1 \cos i - \sin i \sin \delta), \quad a_2 \sin d_r = -A' \sin i \cos \delta,$$

wobei A' für $A/(x_1 + x_2)$ gesetzt ist. Die Verzögerungen der zwei Wellen beim Durchgange durch das Quarzprisma seien δ_l und δ_r ; wird mit T die Schwingungsdauer bezeichnet, so ist $\delta_l = (2\pi/T) \cdot D / \omega_l$, $\delta_r = (2\pi/T) \cdot D / \omega_r$. Setzt man:

$$A' \{x_2 \cos i \cos \delta_l + \sin i \sin(\delta + \delta_l)\} = A_1, \\ A' \{x_1 \cos i \cos \delta_r - \sin i \sin(\delta + \delta_r)\} = A_2, \\ A' \{x_2 \cos i \sin \delta_l - \sin i \cos(\delta + \delta_l)\} = B_1, \\ A' \{x_1 \cos i \sin \delta_r + \sin i \cos(\delta + \delta_r)\} = B_2,$$

so sind die Schwingungscomponenten beim Austritt aus dem Prisma:

$$\xi_l' = -x_1 B_1 \cos \tau' + x_1 A_1 \sin \tau', \quad -\eta_l' = A_1 \cos \tau' + B_1 \sin \tau', \\ \xi_r' = x_2 B_2 \cos \tau' - x_2 A_2 \sin \tau', \quad -\eta_r' = A_2 \cos \tau' + B_2 \sin \tau'.$$

Dieselben werden schliesslich auf die Schwingungsebene des Analysators zurückgeführt, deren Azimuth (ebenso gerechnet wie i) ψ sei. Die resultirende Intensität ist:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} B^2 = [(A_1 + A_2) \cos \psi + (x_2 B_2 - x_1 B_1) \sin \psi]^2 \\ \quad + [(B_1 + B_2) \cos \psi + (x_1 A_1 - x_2 A_2) \sin \psi]^2. \end{array} \right.$$

Wie schon erwähnt, wurde bei den Beobachtungen ψ unverändert gelassen und nur der Compensator verstellt, also δ geändert; hierdurch kann die Intensität B^2 , da sie durch die Summe zweier Quadrate gegeben ist, nicht = 0, sondern nur zu einem Minimum gemacht werden. Um denjenigen Werth von δ zu finden, für welchen letzteres eintritt, hat man $\delta B^2 / \partial \delta$ zu bilden und = 0 zu setzen. Dies gibt die Gleichung:

$$0 = \left\{ (A_1 + A_2) \cos \psi + (x_2 B_2 - x_1 B_1) \sin \psi \right\} \left\{ \cos \psi \frac{\partial (A_1 + A_2)}{\partial \delta} + \sin \psi \frac{\partial (x_2 B_2 - x_1 B_1)}{\partial \delta} \right\} \\ + \left\{ (B_1 + B_2) \cos \psi + (x_1 A_1 - x_2 A_2) \sin \psi \right\} \left\{ \cos \psi \frac{\partial (B_1 + B_2)}{\partial \delta} + \sin \psi \frac{\partial (x_1 A_1 - x_2 A_2)}{\partial \delta} \right\}.$$

Wenn man jetzt die obigen Ausdrücke für A_1, A_2, B_1, B_2 einführt und darin $i = 45^\circ$ setzt, so geht diese Gleichung nach einiger Rechnung über in:

$$0 = \{(z_2 - z_1) \cos \delta (1 - \cos(\delta_r - \delta_l)) + (z_2 + z_1) \sin \delta \sin(\delta_r - \delta_l)\} \cos 2\psi - \frac{1}{2}(z_2 + z_1)^2 \sin \delta \cos(\delta_r - \delta_l) + (z_2^2 - z_1^2) \cos \delta \sin(\delta_r - \delta_l) \sin 2\psi,$$

woraus folgt:

$$(30) \quad \tan \delta = \frac{z_2 - z_1}{z_2 + z_1} \cdot \frac{(1 - \cos(\delta_r - \delta_l)) \cos 2\psi - \frac{z_2 + z_1}{2} \sin(\delta_r - \delta_l) \sin 2\psi}{\frac{z_2 + z_1}{2} \cos(\delta_r - \delta_l) \sin 2\psi - \sin(\delta_r - \delta_l) \cos 2\psi}.$$

Da hiernach $\tan \delta$ von ψ abhängt, so müssen sich die relativ dunklen Streifen beim Drehen des Analysators verschieben, wie es die Beobachtung ergab. — Bei den Messungen war der Analysator so gestellt, dass die Compensatorstreifen vor der Compression des Quarzprismas völlig dunkel waren; es war demnach $\psi = 135^\circ + \frac{1}{2}\delta^0 D$ oder $= 45^\circ + \frac{1}{2}\delta^0 D$, also:

$$\cos 2\psi = \pm \sin D\delta^0, \quad \sin 2\psi = \mp \cos D\delta^0.$$

Ferner ist:

$$\delta_l - \delta_r = 2\pi D \left(\frac{1}{\lambda_l} - \frac{1}{\lambda_r} \right) = \frac{\pi D n_x^{0.3}}{\lambda} \cdot \frac{\omega_r^2 - \omega_l^2}{v^2}$$

$$= \frac{\pi D n_x^{0.3}}{\lambda} \cdot \frac{\omega_r^2 - \omega_l^2}{v^2} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} x \right)^2} = -D\delta^0 \sqrt{1 + \left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} x \right)^2}.$$

Hier ist die Wellennormale die erste Mittellinie, also $u = v = \Omega$, und es wird:

$$\delta_r - \delta_l = D\delta^0 \sqrt{1+x^2}, \quad \frac{z_2 + z_1}{2} = \sqrt{1+x^2}, \quad \frac{z_2 - z_1}{z_2 + z_1} = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}.$$

Setzt man diese Werthe ein, so ergibt sich:

$$(30') \quad \tan \delta = \frac{-x}{\sqrt{1+x^2}} \cdot \frac{(1 - \cos(D\delta^0 \sqrt{1+x^2})) \sin D\delta^0 + \sqrt{1+x^2} \sin(D\delta^0 \sqrt{1+x^2}) \cos D\delta^0}{\sqrt{1+x^2} \cos(D\delta^0 \sqrt{1+x^2}) \cos D\delta^0 + \sin(D\delta^0 \sqrt{1+x^2}) \sin D\delta^0}$$

worin $D\delta^0$ die doppelte Drehung der Polarisationsebene in dem nicht comprimirten Quarzprisma bezeichnet¹⁾, und $x = (\omega_x^2 - \omega_y^2) / (\omega_l^{0.2} - \omega_r^{0.2})$ ist. Vor der Compression ist $x = 0$, folglich $\tan \delta = 0$, es kann dann also auch $\delta = 0$ gesetzt

1) Hier und in ähnlichen Fällen ist D statt D^0 gesetzt, da die sehr geringe Dickenänderung bei der Compression vernachlässigt werden kann.

werden, und somit bedeutet δ direct diejenige Verzögerung der vertical schwingenden Welle gegen die horizontal schwingende, welche nach der Belastung im Compensator hinzugefügt werden muss, um den dunklen Streifen an seine ursprüngliche Stelle zurückzuführen. Lässt man $\omega_r^0 = \omega_l^0$ werden, d. h. die Circularpolarisation verschwinden, so wird $\operatorname{tg} \delta = -\operatorname{tg}(D\delta^0\sqrt{1+x^2}) = +\operatorname{tg}(\delta_y - \delta_x)$, wie es sein muss. — Die beobachtete Grösse ist δ , die zu berechnende x ; man hat also für letztere eine transcedente Gleichung aufzulösen.

Es ist nun noch x durch die Constanten a_{hk} auszudrücken. Da hier $X_x = p$, $Y_y = \dots = X_y = 0$ ist, so folgt aus den Formeln (26):

$$x_x = -s_{11}p, \quad y_y = -s_{12}p, \quad z_z = -s_{13}p, \quad y_z = -s_{14}p, \quad z_x = x_y = 0.$$

Streng genommen fällt das Coordinatensystem x, y, z hier nicht mit dem Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 zusammen, da B_{23} und B_{31} nicht $= 0$ sind; wenn man aber kleine Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt, so kann man von jener Abweichung absehen und $\omega_x^2 = B_{11}$, $\omega_y^2 = B_{22}$ setzen. Es ergibt sich dann aus den Formeln (20):

$$(31) \quad \omega_y^2 - \omega_z^2 = p \{ (a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + 2a_{14}s_{14} \}.$$

Demnach bestimmt sich die Constantencombination

$$(31') \quad C_1 = \frac{1}{r^2} \{ (a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + 2a_{14}s_{14} \}$$

aus x nach der Gleichung:

$$(31'') \quad C_1 = -\frac{\omega_l^0 - \omega_r^0}{p r^2} x = -\frac{\delta^0}{\pi} \cdot \frac{k}{n_x^0} \cdot \frac{BD}{P} \cdot x.$$

Nachstehende Tabelle gibt die am Prisma I bei vier verschiedenen Aufstellungen, denen die einzelnen Horizontalreihen entsprechen, und bei zwei Belastungen beobachteten Verschiebungen des Compensatorstreifens an, ausgedrückt in Umgängen der Mikrometerschraube. Die Mittelwerthe aus diesen Zahlen sollen mit A' , nach der Division durch den Streifenabstand $= 23,77$ mit A , ferner die Belastungen mit Q bezeichnet werden. Die Ueberschriften der Verticalreihen: L. Rd., M., R. Rd. bedeuten die Stellen des Prismas (linker Rand, Mitte, rechter Rand), an welchen die darunter stehenden Streifenverschiebungen beobachtet wurden; durch φ_1 und φ_2 sollen die beiden um

90° verschiedenen Stellungen des Polarisators angedeutet werden. Die siebente und achte Columnen enthalten die Mittelwerthe für die einzelnen Aufstellungen und die Gesammtmittel A_1' und A_2' . In derselben Weise werden die Resultate der Compensatormessungen an den übrigen Prismen angegeben werden.

Aufst.	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = Q_1$ = 5040 g	1.	2,27	2,17	1,97	2,26	2,19	1,99	2,14
	2.	2,22	2,12	2,08	2,17	2,12	2,065	2,13
	3.	2,11	2,17	2,16	2,13	2,10	2,17	2,14
	4.	1,97	1,95	1,95	1,92	1,92	1,98	1,95
$Q = Q_2$ = 7550 g	1.	3,18	2,96	2,90	3,14	3,02	2,94	3,02
	2.	3,29	3,10	3,04	3,15	3,15	3,055	3,13
	3.	3,19	3,31	3,28	3,22	3,14	3,23	3,23
	4.	2,94	2,90	3,02	2,89	2,93	3,01	2,95

Bei der vierten Aufstellung wurden erheblich kleinere Werthe beobachtet, als bei den übrigen; bei derselben stand das Prisma, welches nicht genau senkrecht zur optischen Axe geschnitten war, etwas schräg gegen die einfallenden Lichtstrahlen, d. h. so, dass letztere nicht genau senkrecht zu den Prismenflächen, aber möglichst parallel der Hauptaxe hindurchgingen; daher sind jene kleineren Werthe vielleicht richtiger, als die übrigen. Der Sinn der Streifenverschiebung entsprach, wie bei allen übrigen Quarzprismen, einer Verzögerung der parallel der Druckrichtung (vertical) schwingenden Welle gegen die senkrecht dazu (horizontal) schwingende. Daher ist, wenn man das Gesammtmittel benutzt,

$$\delta = -360^\circ \cdot \frac{2,09}{23,77} = -31^\circ 40' \text{ für } Q = Q_1,$$

$$\delta = -360^\circ \cdot \frac{3,08}{23,77} = -46^\circ 40' \text{ für } Q = Q_2.$$

Man findet dann aus der transzendenten Gl. (30), in welcher $D\delta^0 = 2 \cdot 2,52 \cdot 21,67^\circ = 109^\circ 12'$ zu setzen ist,

$x = x_2 = +0,868$ für $Q = Q_2$, $x = x_1 = +0,585$ für $Q = Q_1$, und hieraus nach der Methode der kleinsten Quadrate, also nach der Formel:

$$\bar{x} = \frac{Q_1 x_1 + Q_2 x_2}{Q_1^2 + Q_2^2} \cdot \frac{29,5}{120} \cdot B,$$

den Werth: $\bar{x} = +1,421 \cdot 10^{-4}$ für $pD = 1$.

Rückwärts folgt hieraus $x_2 = 0,8705$, $x_1 = 0,581$.

Mit Benutzung von:

$$\frac{\delta^0}{\pi} = \frac{21,67}{90}, \quad \lambda = 589,2 \cdot 10^{-6}, \quad n_x^0 = 1,5442, \quad D = 2,52$$

findet man: $C_1 = -1,391 \cdot 10^{-8}$.

Benutzt man dagegen die Beobachtungen bei der vierten Aufstellung allein, nach welchen $\delta_1 = -29^0 33'$, $\delta_2 = -44^0 40'$ ist, so wird $x_2 = 0,828$, $x_1 = 0,547$, woraus folgt:

$$x = 1,357 \cdot 10^{-4}, \quad C_1 = -1,332 \cdot 10^{-8}.$$

(Rückwärts aus x berechnet: $x_2 = 0,824$, $x_1 = 0,556$).

Erheilt man den Beobachtungsreihen 1, 2, 3 zusammen ebensoviel Gewicht wie der vierten Reihe allein, so erhält man:

$$(32) \quad C_1 = -1,37 \cdot 10^{-8}.$$

Dieser Werth soll später zur Berechnung der Constanten benutzt werden.

Bei den Prismen II und II* ist die Richtung B parallel der optischen Axe; allein es konnten an diesen Prismen keine Compensatormessungen angestellt werden, weil der dunkle Streifen schon bei ganz geringem Drucke zu undeutlich wurde. Dagegen wurden sowohl an diesen beiden Prismen (in der Richtung B), als auch am Prisma I (in der Richtung D) die Durchmesser der Interferenzringe im convergenten polarisirten Lichte gemessen, aus deren Aenderung bei der Compression sich ebenfalls C_1 berechnen lässt. Diese Beobachtungen, welche keine grosse Genauigkeit gestatteten und daher nur zur Controle der vorstehenden dienten, werden weiter unten mitgetheilt werden.

Prisma II und II*. Beobachtungsrichtung $\parallel D$.

Nach den Formeln (26) ist:

$$x_z = -s_{11}p, \quad y_y = -s_{12}p, \quad z_z = -s_{13}p, \quad y_z = -s_{14}p, \quad z_x = x_y = 0,$$

und für die hier in Betracht kommenden Geschwindigkeiten ω_x und ω_z gelten, da man wieder $\omega_x^2 = B_{11}$, $\omega_z^2 = B_{33}$ setzen kann, nach (20) die Gleichungen:

$$\omega_x^2 - \omega_x^{02} = -p(a_{11}s_{11} + a_{12}s_{12} + a_{13}s_{13} + a_{14}s_{14}),$$

$$\omega_z^2 - \omega_z^{02} = -p(a_{31}(s_{11} + s_{12}) + a_{33}s_{13}).$$

Zur Abkürzung werde gesetzt:

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_x^{0^2} - \omega_x^2}{pr^2} = \frac{1}{r^2} (a_{11}s_{11} + a_{12}s_{12} + a_{13}s_{13} + a_{14}s_{14}) = C_2, \\ \frac{\omega_z^{0^2} - \omega_z^2}{pr^2} = \frac{1}{r^2} (a_{31}(s_{11} + s_{12}) + a_{33}s_{13}) = C_3. \end{array} \right.$$

Die in der Formel (22) mit n_1^0 und n_2^0 bezeichneten Brechungscoefficienten sind hier die beiden Hauptbrechungscoefficienten

$$n_{\pi^0} = 1.5442 \quad \text{und} \quad n_{\pi^0} = 1.5533$$

ferner ist $D - D^0 = D y_y = -D^0 s_{12} p = -s_{12} P/B$, welcher Ausdruck für $Q = 7550$ g den Werth $+1 \cdot 10^{-4}$ hat.

Es folgen die Ergebnisse der Compensatormessungen.

		$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
Pr. II.	$Q = Q_1$ 1. 2.	5,01 4,50	5,19 5,09	5,33 5,89	5,02 4,32	5,06 5,01	5,36 5,78	5,16 5,10	A_1 = 5,18
	$Q = Q_2$ 1. 2.	7,51 6,79	7,70 7,72	7,90 8,75	7,46 6,62	7,56 7,57	7,99 8,65	7,69 7,68	A_2 = 7,68
Pr. II*.	$Q = Q_1$ 1. 2.	4,91 5,09	5,10 5,15	5,32 5,14	4,91 5,03	5,06 5,16	5,31 5,09	5,135 5,11	A_1 = 5,12
	$Q = Q_2$ 1. 2.	7,33 7,42	7,59 7,69	8,01 7,75	7,16 7,43	7,57 7,66	8,06 7,69	7,62 7,605	A_2 = 7,61

Der aus A_1' und A_2' nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Werth von A für $pD=1$ soll immer mit A bezeichnet werden; demnach ist:

$$\overline{A} = \frac{Q_1 A_1 + Q_2 A_2}{Q_1^2 + Q_2^2} \cdot \frac{1}{23,77} \cdot \frac{29,5}{120} \cdot B,$$

und bedeutet $2\pi A$ die relative Verzögerung, welche auf einer Strecke von 1 mm innerhalb des Prismas eintritt, wenn auf 1 qmm der Druck $p = 1$ g ausgeübt wird. — Man findet

für Pr. II: $\bar{A} = 0,527 \cdot 10^{-4}$, (rückwärts berechnet $A_1' = 5,18$, $A_2' = 7,68$);
 .. " II*: $A = 0,523 \cdot 10^{-4}$, (" " $A_1' = 5,09$, $A_2' = 7,635$).

Nimmt man aus den beiden Werthen von \bar{A} das arithmetische Mittel $0,525 \cdot 10^{-4}$, so ergibt sich nach (24) folgende Gleichung zwischen C_0 und C_1 :

$$(34) \quad 1,149 C_s - 1,130, C_s = 1,886, 10^{-9}$$

Messungen der absoluten Verzögerungen konnten nur am Prisma II ausgeführt werden. In der nachstehenden

Tabelle sind die Streifenverschiebungen δ' und -abstände a in Trommeltheilen der das Fernrohr drehenden Mikrometerschraube angegeben; die durch eine besondere Beobachtungsreihe ermittelte sehr geringe Correction, welche wegen der Drehung des Holzlotzes beim Belasten erforderlich war, ist dabei schon berücksichtigt. Mit δ ist die Verschiebung, ausgedrückt in Theilen des Streifenabstandes, bezeichnet, $2\pi \cdot \delta = 2\pi \cdot \delta'/a$ ist also die absolute Verzögerung; der untere Index von δ entspricht demjenigen des zugehörigen ω . Diese Bemerkungen gelten auch für die Angaben der absoluten Verzögerungen bei den übrigen Prismen. — Die Belastung war hier = 7550 g.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_z'	8,51 (8,43—8,69)	8,00 (7,84—8,32)	8,30 (8,22—8,43)	δ_x'	4,03 (3,93—4,19)	3,96 (3,84—4,08)	3,82 (3,77—3,95)
a	12,95	12,97	13,81	a	12,92	12,67	13,50
δ_z	0,656	0,616	0,600	δ_x	0,312	0,312	0,283
Mittel:	$\delta_z = 0,624$				$\delta_x = 0,302$		

Die Verzögerung δ_z wurde auch bei der Belastung 5040 g gemessen und dabei sehr annähernd dem Drucke proportional gefunden. Benutzt man das Verhältniss $\delta_x : \delta_z$, so erhält man nach (24) folgende zweite Gleichung zwischen C_2 und C_3 :

$$(35) \quad 3,474 C_3 - 7,06 C_2 = 1,724 \cdot 10^{-8}.$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit dem Resultate der Compensatormessungen am Prisma II allein folgt:

$$C_2 = 1,098 \cdot 10^{-8}, \quad C_3 = 2,736 \cdot 10^{-8},$$

während man aus δ_x und δ_z direct nach Gl. (23), wenn man $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-6}$ setzt, erhält:

$$C_2 = 1,093 \cdot 10^{-8}, \quad C_3 = 2,712 \cdot 10^{-8}.$$

Für einen kleineren Werth von λ würde man C_2 und C_3 noch kleiner finden; daraus ist zu schliessen, dass auch bei den Messungen der absoluten Verzögerungen λ gleich der Wellenlänge des Natriumlichtes gesetzt werden kann. — Aus den Gleichungen (35) und (34) ergeben sich die definitiven Werthe:

$$(36) \quad C_2 = 1,091 \cdot 10^{-8}, \quad C_3 = 2,721 \cdot 10^{-8}.$$

Anmerkung. Compensatormessungen am Prisma II in der Richtung D wurden auch mit rothem Lichte (erhalten durch ein rothes Glas) angestellt. Einer Wellenlänge entsprachen dabei 26,14 Umdrehungen der Schraube am Compensator, woraus sich $\lambda = 647 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Da das rothe Licht nicht sehr homogen war, so musste das Prisma III vorgestellt werden, um den Gangunterschied der beiden Wellen zu verkleinern. Die Beobachtungen ergaben nachstehende Resultate.

	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	
$Q = Q_1$	4,62	5,37	5,90	4,65	5,38	5,91	$A_1 = 5,31$
$Q = Q_2$	7,10	7,85	8,29	7,09	7,86	8,37	$A_2 = 7,78$

Hieraus folgt $\bar{A} = 0,4885 \cdot 10^{-4}$ gegen $0,527 \cdot 10^{-4}$ für Na-Licht; es ist also auch $C_3 - C_2$ für das benutzte rothe Licht ungefähr im Verhältniss 927:100 kleiner, als für Na-Licht; dieses Verhältniss ist wenig vom umgekehrten Verhältniss der Wellenlängen verschieden. Dieses Resultat ist aber wegen der Ungleichförmigkeit der Compression bei den Beobachtungen, aus denen es abgeleitet ist, wenig zuverlässig; spätere, nach einer anderen Methode angestellte Beobachtungen ergaben eine viel geringere Abhängigkeit der Grössen $C_2 - C_3$ und $C_4 - C_5$ von der Wellenlänge.

Prisma III. Beobachtungsrichtung $\parallel D$ (d. i. \parallel der y^0 -Axe). Nach (25) und (26) ist:

$$x_z = y_y = -ps_{13}, \quad z_z = -ps_{33}, \quad y_z = z_x = x_y = 0,$$

also: $D - D^0 = D^0 \cdot y_y = -\frac{P}{B} s_{13}$ ($= 0,91 \cdot 10^{-4}$ für $Q = 7550$ g). ferner nach (20):

$$\begin{aligned} \omega_x^2 &= B_{11} = \omega_x^{02} - p(a_{11}s_{13} + a_{12}s_{13} + a_{13}s_{33}), \\ \omega_z^2 &= B_{33} = \omega_z^{02} - p(2a_{31}s_{13} + a_{33}s_{33}). \end{aligned}$$

Es soll gesetzt werden:

$$(37) \quad \begin{cases} \frac{\omega_x^{02} - \omega_x^2}{pv^2} = \frac{1}{v^2}(a_{11}s_{13} + a_{12}s_{13} + a_{13}s_{33}) = C_4, \\ \frac{\omega_z^{02} - \omega_z^2}{pv^2} = \frac{1}{v^2}(2a_{31}s_{13} + a_{33}s_{33}) = C_5. \end{cases}$$

Die Ergebnisse der Compensatormessungen sind folgende.

	$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	
$Q = Q_1$	1. 5,22	5,30	5,50	5,33	5,40	5,41	5,36
	2. 5,58	5,19	5,22	5,37	5,23	5,20	5,30
	3. 5,23	5,28	5,52	5,38	5,30	5,13	5,31
	[4. 4,76	5,19	5,55	4,75	5,21	5,67	5,19]
$Q = Q_2$	1. 7,98	8,02	8,21	7,89	8,07	8,14	8,05
	2. 8,15	7,87	7,96	8,09	7,89	7,85	8,00
	3. 7,66	7,96	8,39	7,81	7,89	8,06	7,96
	[4. 7,22	7,98	8,45	7,23	7,83	8,57	7,88]

Die Mittelwerthe A_1' und A_2' sind nur aus den drei ersten Beobachtungsreihen gebildet, weil bei der vierten die Compresion zu ungleichförmig war. Man erhält:

$$\bar{J} = 0,547 \cdot 10^{-4}; \text{ (daraus rückwärts berechnet } A_1' = 5,33, A_2' = 7,995).$$

Nach (24) folgt hieraus:

$$(38) \quad 1,130 C_4 - 1,150 C_5 = 1,987 \cdot 10^{-8}.$$

Die Messungen der absoluten Verzögerungen bei der Belastung Q_1 ergaben:

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_x	6,05 (5,09-6,14)	5,54 (5,36-5,67)	5,59 (5,50-5,66)	δ_z	1,61 (1,49-1,74)	1,53 (1,50-1,57)	1,31 (1,29-1,33)
α	12,51	12,41	12,37	α	12,47	12,59	12,30
δ_z	0,483	0,445	0,450	δ_z	0,131	0,124	0,109

Mittel: $\delta_x = 0,459 \quad \delta_z = 0,121$

Hieraus erhält man direct unter der Annahme $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-8}$:

$$C_4 = 1,86 \cdot 10^{-8}, \quad C_5 = 0,182 \cdot 10^{-8}.$$

Aus $\delta_x : \delta_z$ ergibt sich nach (24) die Gleichung:

$$(39) \quad 1,37 C_4 - 5,275 C_5 = 1,711 \cdot 10^{-8};$$

aus dieser in Verbindung mit (38) folgen die später zu benutzenden Werthe:

$$(40) \quad C_4 = 1,930 \cdot 10^{-8}, \quad C_5 = 0,179 \cdot 10^{-8}.$$

Prisma IV. Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Nach (25) und (26) wird:

$$x_x = -p(s_{12} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha),$$

$$y_y = -p(s_{11} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha),$$

$$z_z = -p(s_{13} \sin^2 \alpha + s_{33} \cos^2 \alpha),$$

$$y_z = -p(\frac{1}{2} s_{44} \sin 2\alpha - s_{14} \sin^2 \alpha), \quad z_x = x_y = 0.$$

Darin ist $\alpha = 44^\circ 40'$, $\sin 2\alpha$ kann daher = 1 gesetzt werden. Die Dickenänderung ist $D - D^0 = D^0 x_x = (P/B) \cdot 3.67 \cdot 10^{-8}$ und beträgt z. B. für $Q = Q_1 2,25 \cdot 10^{-4}$ mm.

Nach (20) ist B_{23} von Null verschieden, das Symmetriexensystem erfährt also eine geringe Drehung um die x^0 -Axe; indessen ist mit genügender Genauigkeit $\omega_x^2 = B_{11}$, $\omega_y^2 = B_{22}$, $\omega_z^2 = B_{33}$ zu setzen. Bei den Messungen der Verzögerungen in der Richtung von D (d. i. || der x^0 -Axe) kommt jene Drehung überhaupt nicht in Betracht; die Constantencombinationen, welche durch diese Messungen ermittelt werden, sind, wie sich aus den Formeln (22) ergibt,

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_y^2 - \omega_y^2}{p v^2} = \frac{a_{11}}{v^2} (s_{11} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} s_{14}) \\ + \frac{a_{12}}{v^2} (s_{12} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} s_{14}) + \frac{a_{13}}{v^2} (s_{13} \sin^2 \alpha + s_{33} \cos^2 \alpha) \\ + \frac{a_{14}}{v^2} (s_{11} \sin^2 \alpha - \frac{1}{2} s_{14}) = C_6, \\ \frac{\omega_z^2 - \omega_z^2}{p v^2} = \frac{a_{31}}{v^2} ((s_{11} + s_{12}) \sin^2 \alpha + 2 s_{13} \cos^2 \alpha) \\ + \frac{a_{33}}{v^2} (s_{13} \sin^2 \alpha + s_{33} \cos^2 \alpha) = C_3 \sin^2 \alpha + C_5 \cos^2 \alpha = C_7. \end{array} \right.$$

Nachstehende Tabelle enthält die bei der Belastung Q_1 beobachteten absoluten Verzögerungen.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_y'	6,93 (6,84-7,09)	6,12 (6,04-6,19)	6,04 (5,96-6,13)	δ_z'	7,03 (6,94-7,13)	5,98 (5,86-6,14)	5,75 (5,61-5,85)
α	12,46	12,37	12,23	α	12,81	12,09	11,99
δ_y	0,553	0,492	0,490	δ_z	0,545	0,492	0,476
Mittel:	$\delta_y = 0,512$		$\delta_z = 0,504$				

Aus diesen Werthen ergibt sich nach (23), wenn man $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-6}$ annimmt,

$$(42) \quad C_6 = 1,580 \cdot 10^{-8}, \quad C_7 = 1,492 \cdot 10^{-8}.$$

Hier mussten die absoluten Verzögerungen selbst zur Berechnung von C_6 und C_7 benutzt werden, weil die Berechnung dieser Grössen nach (24) aus dem Verhältniss und der Differenz von δ_y und δ_z wegen der Kleinheit der letzteren zu ungenau geworden wäre, und weil auch die Compensatorbeob-

achtungen selbst zu unsicher waren. Um die letzteren im vorliegenden Falle überhaupt ausführen zu können, musste nämlich zwischen den Compensator und das comprimire Prisma eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte von geeigneter Dicke gestellt werden, welche die Schwingungsrichtungen der aus dem Compensator austretenden Wellen ungefähr um 135° drehte und sie also den Schwingungsrichtungen im zu untersuchenden Prisma annähernd parallel machte. Die benutzte Quarzplatte drehte aber um ca. 6° zu wenig, und infolge dessen war der dunkle Streifen im Compensator sehr verwaschen, sodass die Einstellung ungenau wurde. Ausserdem haben bei dem sehr geringen Gangunterschiede, welcher hier zu messen war, eine seitliche Neigung der Platte und andere Umstände beträchtliche Fehler zur Folge. Die Resultate der Compensatormessungen sind:

	$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 7550 \text{ g}$	1. 0,465	0,415	0,45	0,47	0,39	0,48	0,445	A_1'
	2. 0,44	0,415	0,415	0,39	0,395	0,415	0,412	$= 0,43$
$Q = 9890 \text{ g}$	1. 0,605	0,595	0,69	0,66	0,485	0,69	0,62	A_2'
	2. 0,62	0,52	0,54	0,53	0,515	0,545	0,545	$= 0,58$

Hieraus folgt: $\bar{A} = 0,030 \cdot 10^{-4}$,

dagegen aus den absoluten Verzögerungen $\bar{A} = 0,013 \cdot 10^{-4}$; der Sinn der relativen Verzögerung stimmt aber wenigstens überein.

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Die Geschwindigkeiten der beiden Wellen, welche sich in dieser Richtung fortpflanzen, mögen mit ω_L und ω_D bezeichnet werden, indem durch den Index wie früher die Normale der Polarisationsebene ange deutet wird. Dann ist $\omega_D = \omega_x$, und aus (20) ergibt sich:

$$\omega_z^2 = \omega_x^2 - p \cdot \{ \sigma_{11} (s_{12} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} s_{14}) + \sigma_{12} (s_{11} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} s_{14}) + \sigma_{13} (s_{13} \sin^2 \alpha + s_{33} \cos^2 \alpha) - \sigma_{14} (s_{14} \sin^2 \alpha - \frac{1}{2} s_{44}) \}.$$

Ferner ist:

$$\omega_L^2 = \frac{a^2 + c^2}{2} + \frac{a^2 - c^2}{2} \cos(u + v),$$

wo a und c die grösste und kleinste Hauptlichtgeschwindigkeit, und u, v die Winkel zwischen der Wellennormale und den

optischen Axen bezeichnen. Hier ist die Ebene der optischen Axen entweder die xz - oder die yz -Ebene; in beiden Fällen findet man, wenn β den Winkel zwischen der Wellennormale und der z -Axe bedeutet:

$$\omega_L^2 = \frac{\omega_y^2 + \omega_z^2}{2} + \frac{\omega_y^2 - \omega_z^2}{2} \cos 2\beta.$$

Nun ist $\beta = \frac{1}{2}\pi + \alpha + \Phi_x$, wo α der früher eingeführte Winkel ($= 44^\circ 40'$) und Φ_x die Drehung ist, welche die z -Axe bei der Compression von der z^0 -Axe gegen die $-y^0$ -Axe hin erleidet; letztere Drehung ist hier sehr klein und daher nach Formel (14) gegeben durch:

$$\Phi_x = \frac{B_{23}}{B_{22} - B_{33}} \quad \text{oder} \quad = \frac{B_{23}}{\omega_y^2 - \omega_z^2}.$$

Demnach wird:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_y^2 - \omega_z^2}{2} \cos 2\beta &= -\frac{\omega_y^2 - \omega_z^2}{2} \cos 2\alpha + B_{23} \sin 2\alpha, \\ \omega_L^2 &= \omega_y^2 \sin^2 \alpha + \omega_z^2 \cos^2 \alpha + B_{23} \sin 2\alpha \\ &= \omega_L^{02} + (\omega_y^{02} - \omega_y^{02}) \sin^2 \alpha + (\omega_z^{02} - \omega_z^{02}) \cos^2 \alpha + B_{23} \sin 2\alpha; \\ \sin 2\alpha &\text{ kann } = 1 \text{ gesetzt werden.} \end{aligned}$$

Wendet man die Formeln (20) an, so erhält man für die durch die Messung der Verzögerungen bestimmmbaren Größen $(\omega_x^{02} - \omega_x^2)/pv^2$ und $(\omega_L^{02} - \omega_L^2)/pv^2$ folgende Ausdrücke:

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_x^{02} - \omega_x^2}{pv^2} = \frac{\sigma_{11}}{v^2} (s_{12} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha + \frac{1}{2}s_{11}) \\ \quad + \frac{\sigma_{12}}{v^2} (s_{11} \sin^2 \alpha + s_{13} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2}s_{14}) + \frac{\sigma_{13}}{v^2} (s_{13} \sin^2 \alpha + s_{33} \cos^2 \alpha) \\ \quad - \frac{\sigma_{14}}{v^2} (s_{14} \sin^2 \alpha - \frac{1}{2}s_{44}) = C_s, \\ \frac{\omega_L^{02} - \omega_L^2}{pv^2} = C_0 \sin^2 \alpha + C_1 \cos^2 \alpha + \frac{\sigma_{11}}{v^2} ((s_{12} - s_{11}) \sin^2 \alpha + s_{14}) \\ \quad + \frac{\sigma_{14}}{v^2} (\frac{1}{2}s_{11} - s_{14} \sin^2 \alpha) = C_0, \end{array} \right.$$

Die hier in Betracht kommende Dickenänderung ist:

$$(B - B^0) = B \cdot (y_y \cos^2 \alpha + z_z \sin^2 \alpha - \frac{1}{2}y_z) = \frac{P}{D} \cdot 0,025 \cdot 10^{-8},$$

also sehr gering gegen diejenige in den früheren Fällen. Bei den Compensatorbeobachtungen wurde, um die starke Aenderung des Gangunterschiedes mit der Richtung in der yz -Ebene

aufzuheben, das Prisma V so vor das Prisma IV gestellt, dass die einander entsprechenden Kanten parallel und die optischen Axen zu einander nahezu senkrecht waren, bei welcher Anordnung die isochromatischen Curven im convergenten Lichte concentrische Ellipsen sind, in deren Mittelpunkte der Gangunterschied ein Minimum ist. Bei den Messungen der absoluten Verzögerungen mussten dagegen die optischen Axen im Prisma IV und dem zur Compensation daneben gestellten Prisma V parallel sein, da sich sonst schon bei einer ganz geringen gemeinsamen Neigung der beiden Prismen nach vorn oder hinten der Gangunterschied der beiden extraordinären Wellen merklich geändert hätte.

Resultate der Compensatormessungen:

	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550 \text{ g}$	1. 2.	3,43 2,91	3,18 3,13	2,88 3,17	3,47 2,99	3,10 3,22	2,88 3,08	3,16 $A_1 = 3,12$
$Q = 3950 \text{ g}$	1. 2.	5,23 4,57	4,80 4,70	4,45 4,88	5,17 4,63	4,79 4,66	4,40 4,89	4,81 $A_2 = 4,76$

Hieraus ergibt sich:

$$A = 0,311 \cdot 10^{-4}; \quad (\text{daraus berechnet: } A_1 = 3,09, \quad A_2 = 4,78);$$

ferner aus der einen Gleichung (24), in welcher $n_1^0 = n_x^0$, $n_2^0 = \frac{1}{2}(n_x^0 + n_s^0)$ zu setzen ist,

$$(44) \quad 3,69 \cdot C_s - 3,72 \cdot C_g = 3,67 \cdot 10^{-8}.$$

Bei der Belastung $Q=5040 \text{ g}$ wurden folgende absolute Verzögerungen beobachtet:

L. Rd.	M.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	M.	R. Rd.
$\frac{1}{2}$ 6,99 6,89-7,06	7,06 (6,99-7,14)	7,16 (7,00-7,39)	7,34 (7,21-7,46)	δ_L' (3,70-3,90)	3,84 (3,65-3,90)	3,78 (3,91-3,99)	3,94 (3,83-4,03)	3,94
12,87	12,93	12,95	12,95	α	13,04	12,83	12,90	12,92
0,543	0,545	0,553	0,567	δ_L	0,295	0,294	0,306	0,305

Mittel: $\delta_x = 0,552 \quad \delta_L = 0,300$

Die directe Berechnung aus δ_x und δ_L ergibt:

$$C_s = 2,101 \cdot 10^{-8}, \quad C_g = 1,164 \cdot 10^{-8},$$

und aus $\delta_x : \delta_L$ folgt nach (24):

$$(45) \quad 4,62 C_s - 8,56 C_g = 0,0291 \cdot 10^{-8}.$$

Aus (44) und (45) findet sich:

$$(46) \quad C_s = 2,172 \cdot 10^{-8}, \quad C_0 = 1,168 \cdot 10^{-8}.$$

Es sei noch erwähnt, dass auch die verticale Verschiebung welche die im convergenten polarisirten (homogenen) Lichte auf der Schmalseite des Prismas sichtbaren Interferenzcurven (schwach gekrümmte horizontal liegende Streifen) bei der Compression erleiden, gemessen wurde; der daraus berechnete Werth von \bar{A} war um ein Geringes kleiner als der mittelst des Compensators gefundene. Dasselbe gilt für das Prisma V.

Prisma V. Nach (25) und (26) ist:

$$\begin{aligned} x_x &= -p(s_{13} \sin^2 \alpha' + s_{13} \cos^2 \alpha' - \frac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha'), \\ y_y &= -p(s_{11} \sin^2 \alpha' + s_{13} \cos^2 \alpha' + \frac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha'), \\ z_z &= -p(s_{13} \sin^2 \alpha' + s_{33} \cos^2 \alpha'), \\ y_z &= +p(s_{14} \sin^2 \alpha' + \frac{1}{2} s_{44} \sin 2\alpha'), \quad z_x = x_y = 0, \end{aligned}$$

wo $\alpha' = 44^\circ$ ist.

Diese Ausdrücke, und folglich auch ω_x^2 , ω_y^2 , ω_z^2 und B_{23} erhält man aus den entsprechenden, für das Prisma IV angegebenen einfach dadurch, dass man $-\alpha' = -44^\circ$ an Stelle von $\alpha = 44^\circ 40'$ und $-\frac{1}{2} \sin 2\alpha'$ an Stelle des dort bei s_{11} und s_{44} stehenden Factors $\frac{1}{2}$ setzt.

Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die absoluten Verzögerungen konnten nicht gemessen werden, und die Compensatorbeobachtungen, deren Ergebnisse nachstehend angegeben sind, waren fast noch unsicherer, als die entsprechenden am Pr. IV.

	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 7550 \text{ g}$	1. 2.	0,15 0,19	0,135 0,15	0,12 0,11	0,13 0,17	0,12 0,205	0,08 0,105	0,123 0,155 = 0,14
$Q = 9890 \text{ g}$	1. 2.	0,165 0,275	0,155 0,29	0,165 0,17	0,155 0,245	0,155 0,25	0,12 0,125	0,154 0,224 = 0,19

$$\bar{A} = -0,00975 \cdot 10^{-4}.$$

Der Werth von \bar{A} ist hier negativ, weil die Beobachtungen eine Verzögerung der extraordinären Welle gegen die ordinäre ergaben. In der Formel (22) ist $\omega_1 = \omega_y$, $\omega_2 = \omega_z$ zu

setzen, und es ist $(\omega_y^{02} - \omega_y^2)/pv^2 = C_6'$, $(\omega_z^{02} - \omega_z^2)/pv^2 = C_7'$, wenn man mit C_6' , C_7' die aus C_6 , C_7 durch Vertauschung von α mit $-\alpha'$ und des Factors $\frac{1}{2}$ mit $-\frac{1}{2}\sin 2\alpha'$ hervorgehenden Ausdrücke bezeichnet. Ferner ist für $pD = 1$:

$$D - D^0 = \frac{y_y}{p} = -0,344 \cdot 10^{-4};$$

die Compression $\parallel L$ bewirkt also eine Contraction in der Richtung D . — Aus den mitgetheilten Compensatormessungen ergibt sich demnach die Relation:

$$\bar{A} = \frac{1}{2\lambda} \{C_6' n_x^{03} - C_7' n_z^{03}\} - \frac{n_x^0 - n_z^0}{\lambda} \cdot 0,344 \cdot 10^{-4} = -0,00975 \cdot 10^{-4},$$

$$(47) \quad \frac{1}{2\lambda} \{C_6' n_x^{03} - C_7' n_z^{03}\} = -0,0103 \cdot 10^{-4}.$$

Es wurde auch versucht, \bar{A} dadurch zu bestimmen, dass die Durchmesser der im convergenten Lichte sichtbaren gleichseitigen Hyperbeln vor und nach der Compression gemessen wurden; allein die Aenderungen dieser Durchmesser waren so gering, dass nicht einmal ihr Sinn festgestellt werden konnte.

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Die durch Messung der Verzögerungen bestimmbar Constantencombinationen sind:

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_x^{02} - \omega_x^2}{pv^2} = C_s', \\ \frac{\omega_L^{02} - \omega_L^2}{pv^2} = C_6' \sin^2 \alpha' + C_7' \cos^2 \alpha' \\ \quad + \sin 2\alpha' \cdot \left\{ \frac{a_{41}}{v^2} ((s_{11} - s_{12}) \sin^2 \alpha' + \frac{1}{2}s_{14} \sin 2\alpha') \right. \\ \quad \left. + \frac{a_{44}}{v^2} (s_{14} \sin^2 \alpha' + \frac{1}{2}s_{44} \sin 2\alpha') \right\} = C_9', \end{array} \right.$$

wo C_s' durch die oben angegebene Vertauschung aus C_s hervorgeht. Die in Rechnung zu bringende Dickenänderung ist:

$$B - B^0 = B^0 (y_y \cos^2 \alpha' + z_z \sin^2 \alpha' + y_z \cdot \frac{1}{2} \sin 2\alpha') = \frac{P}{D} \cdot 0,123 \cdot 10^{-8}.$$

Ueber die Beobachtungen selbst gilt Aehnliches, wie das bei Prisma IV Gesagte.

Resultate der Compensatormessungen:

	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550 \text{ g}$	1. 2.	4,68 4,49	4,26 4,35	4,14 4,38	4,64 4,37	4,31 4,36	4,21 4,49	A' $A_1 = 4,43, A_2 = 6,86$
$Q = 3950 \text{ g}$	1. 2.	7,08 6,69	6,93 6,82	6,61 7,11	6,94 6,65	6,97 6,87	6,77 7,15	A' $A_1 = 4,41, A_2 = 6,88$

$$A = 0,445 \cdot 10^{-4}; \text{ (rückwärts ber. } A_1' = 4,43, A_2' = 6,86\text{).}$$

Hieraus folgt die Gleichung:

$$(49) \quad 3,69 C_s' - 3,72 C_0' = 5,25 \cdot 10^{-8}.$$

Messungen der absoluten Verzögerungen bei der Belastung $Q = 5040 \text{ g}$:

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_x'	8,30 (8,08-8,48)	8,06 (8,02-8,12)	7,22 (7,04-7,33)	δ_L'	2,84 (2,74-2,9)	2,99 (2,93-3,11)	2,86 (2,76-3,00)
α	12,97	13,05	12,67	α	12,78	12,95	12,92
δ_x	0,642	0,619	0,572	δ_L	0,224	0,233	0,223

$$\text{Mittel: } \delta_x = 0,611 \quad \delta_L = 0,227$$

(Einige Beobachtungen mit rothem Lichte ergaben für den linken Rand $\delta_x = 0,58, \delta_L = 0,21$.)

Aus δ_x und δ_L erhält man nach (23) unter der Annahme $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-6}$:

$$C_s' = 2,302 \cdot 10^{-8}, \quad C_0' = 0,826 \cdot 10^{-8}.$$

Die aus $\delta_x : \delta_L$ nach (24) abgeleitete Gleichung ist:

$$(50) \quad 3,495 C_s' - 9,48 C_0' = 0,218 \cdot 10^{-8};$$

aus dieser und (49) folgt:

$$(51) \quad C_s' = 2,222 \cdot 10^{-8}, \quad C_0' = 0,797 \cdot 10^{-8}.$$

Prisma VI. Aus (25) und (26) folgt:

$$(52) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_x = -p(s_{11} \sin^2 \alpha'' + s_{13} \cos^2 \alpha'') = -5,51 \cdot p \cdot 10^{-8}, \\ y_y = -p(s_{12} \sin^2 \alpha'' + s_{13} \cos^2 \alpha'') = +1,56 \cdot p \cdot 10^{-8}, \\ z_z = -p(s_{13} \sin^2 \alpha'' + s_{33} \cos^2 \alpha'') = -4,20 \cdot p \cdot 10^{-8}, \\ y_z = -p s_{14} \sin^2 \alpha'' = +2,08 p \cdot 10^{-8}, \quad z_x = -\frac{1}{2} p s_{14} \sin 2\alpha'' = -9,83 p \cdot 10^{-8}, \\ x_y = -p s_{14} \sin 2\alpha'' = +4,23 p \cdot 10^{-8}. \end{array} \right.$$

Hieraus erhält man nach den Formeln (20) die Größen $B_{11} - \omega_x^{02}, B_{22} - \omega_x^{02}, B_{33} - \omega_x^{02}, B_{23}, B_{31}, B_{12}$, welche hier sämtlich von Null verschieden sind. Es ist nun zunächst die

Lage des neuen Symmetriekristalls zu bestimmen. Die cubische Gl. (8) für $\operatorname{tg} \psi$ geht bei Vernachlässigung der Größen von der Ordnung B_{23}^2 über in:

$$\left\{ \operatorname{tg} \psi - \frac{B_{11} - B_{33}}{B_{22} - B_{33}} \cdot \frac{B_{23}}{B_{31}} \right\} \cdot \left\{ \operatorname{tg}^2 \psi - \frac{B_{22} - B_{11}}{B_{12}} \operatorname{tg} \psi - 1 \right\} = 0.$$

Da die z -Axe hier nur sehr wenig von der z^0 -Axe abweicht, also ϑ sehr klein ist, so ist derjenige Werth für $\operatorname{tg} \psi$ zu wählen, für welchen der erste Factor verschwindet; es ist also:

$$(52) \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{B_{11} - B_{33}}{B_{22} - B_{33}} \cdot \frac{B_{23}}{B_{31}} \quad \text{oder auch} \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{B_{23}}{B_{31}},$$

da man mit der sonst immer angewendeten Genauigkeit $B_{11} - B_{33} = B_{22} - B_{33}$ setzen kann. Hierdurch ist ψ bis auf $\pm \pi$ bestimmt, und zwar sind diese zwei Werthe vom Drucke unabhängig. — In derselben Annäherung erhält man (aus denjenigen Gleichungen, aus welchen Gl. (8) abgeleitet wurde):

$$(54) \quad \operatorname{tg} \vartheta = \frac{-B_{31}}{(\omega_x^{0^2} - \omega_z^{0^2}) \cos \psi} = \frac{-B_{23}}{(\omega_x^{0^2} - \omega_z^{0^2}) \sin \psi}.$$

Hiernach ist ϑ so klein, dass $\cos \vartheta$ immer = 1 gesetzt werden kann. Die Formel (10) für $\operatorname{tg} 2\varphi$ geht über in:

$$(55) \quad \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg} 2\varphi = \frac{(B_{11} - B_{22}) \sin 2\psi - 2B_{12} \cos 2\psi}{(B_{11} - B_{22}) \cos 2\psi + 2B_{12} \sin 2\psi} \\ = \operatorname{tg} \left(2\psi - \operatorname{arctg} \frac{2B_{12}}{B_{11} - B_{22}} \right). \end{array} \right.$$

Durch (55) ist $\psi - \varphi$ bis auf ein Vielfaches von $\frac{1}{2}\pi$ bestimmt; man wählt am besten denjenigen Werth, für welchen $\pi + \psi - \varphi$, d. i. die Drehung des Symmetriekristalls um die z^0 -Axe, möglichst klein wird. Dieser Werth ist wieder (in erster Annäherung) vom Drucke unabhängig. — Nachdem ψ , ϑ , φ aus den Gleichungen (53), (54) und (55) berechnet sind, findet man die Richtungscosinus $\alpha_1, \dots, \gamma_3$ nach den Formeln (7); von denselben sind nur $\gamma_1, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3$ vom Drucke abhängig, d. h. denselben proportional, und γ_3 ist = 1 zu setzen. Die Hauptlichtgeschwindigkeiten $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ sind aus den Gleichungen (11) zu berechnen. Aus denselben erhält man die Geschwindigkeiten ω_o und ω_e der beiden sich in einer Richtung, welche in Bezug auf das Koordinatensystem x, y, z die Richtungscosinus μ_1, ν_1, π_1 hat, fortpflanzenden Wellen nach den Formeln:

$$(56) \quad \omega_o^2 = \omega_x^2 \mu_2^2 + \omega_y^2 v_2^2 + \omega_z^2 \pi_2^2, \quad \omega_e^2 = \omega_x^2 \mu_3^2 + \omega_y^2 v_3^2 + \omega_z^2 \pi_3^2,$$

in welchen μ_2, v_2, π_2 die Richtungscosinus der Schwingungsrichtung der extraordinären Welle, μ_3, v_3, π_3 diejenigen der Schwingungsrichtung der ordinären Welle bezeichnen.¹⁾ Zur Bestimmung dieser Richtungscosinus dienen die Gleichungen:

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_2 \mu_3 \omega_x^2 + v_2 v_3 \omega_y^2 + \pi_2 \pi_3 \omega_z^2 = 0, \quad \mu_2 \mu_3 + v_2 v_3 + \pi_2 \pi_3 = 0, \\ \mu_1 \mu_2 + v_1 v_2 + \pi_1 \pi_2 = 0, \quad \mu_2^2 + v_2^2 + \pi_2^2 = 1, \\ \mu_1 \mu_3 + v_1 v_3 + \pi_1 \pi_3 = 0, \quad \mu_3^2 + v_3^2 + \pi_3^2 = 1. \end{array} \right.$$

Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die Richtung D ist die y Axe, folglich:

$$(58) \quad \mu_1 = \alpha_2, \quad v_1 = \beta_2, \quad \pi_1 = \gamma_2.$$

Es werde gesetzt:

$$(59) \quad \frac{\omega_x^0 - \omega_o^2}{p v^2} = C_{10}, \quad \frac{\omega_z^0 - \omega_e^2}{p v^2} = C_{11};$$

hier ist ω_x^0 mit ω_z^0 identisch, weil die Normale der Schwingungsebene der extraordinären Welle vor der Compression die z^0 -Axe ist.

Die Dickenzunahme ist:

$$D - D^0 = D^0 y_y = \frac{P}{B} \cdot 1,56 \cdot 10^{-8};$$

(daraus folgt z. B. $(D - D^0)/\lambda = 0,162$ für $Q = 7550$ g.)

Beobachtet wurden nur die absoluten Verzögerungen, da die Compensatormessungen dieselben Schwierigkeiten boten, wie bei Prisma IV und V. Die Resultate der Messungen folgen nachstehend; die Belastung war = 7550 g.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_o	4,99 (4,81—5,10)	4,80 (4,60—4,91)	5,15 (5,03—5,21)	δ_e	4,87 (4,76—5,01)	4,93 (4,85—4,98)	5,05 (5,03—5,07)
α	13,02	12,93	12,83	α	12,84	12,59	12,14 ²⁾
δ_o	0,381	0,369	0,399	δ_e	0,377	0,389	-0,413
Mittel:	$\delta_o = 0,386$				$\delta_e = 0,393$ ²⁾		

1) Als ordinäre Welle ist hier diejenige bezeichnet, welche in die ordinäre Welle übergeht, wenn man das Medium in ein optisch einaxiges übergehen lässt, d. h. den Druck aufhebt.

2) Der Streifenabstand $\alpha = 12,14$ ist wahrscheinlich zu klein; nimmt man an, dass dieselbe in Wirklichkeit etwa = 12,50 gewesen sei, so wird der Mittelwerth von $\delta_e = 0,388$.

Hieraus erhält man nach Gl. (23), wieder unter der Annahme $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-6}$, für C_{10} und C_{11} folgende Werthe:

$$(60) \begin{cases} C_{10} = 1,555 \cdot 10^{-8}; \\ C_{11} = 1,555 \cdot 10^{-8} \text{ oder, wenn der Werth } \delta_e = 0,388 \text{ benutzt wird, } = 1,530 \cdot 10^{-8}. \end{cases}$$

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Zufolge der unter 2, A angegebenen Orientirung der Richtung L ist hier:

$$(61) \begin{cases} \mu_1 = -\alpha_1 \cos \alpha'' + \alpha_3 \sin \alpha'', & \nu_1 = -\beta_1 \cos \alpha'' + \beta_3 \sin \alpha'', \\ \pi_1 = -\gamma_1 \cos \alpha'' + \gamma_3 \sin \alpha'', \end{cases}$$

wobei $\alpha'' = 44^1/2$ ist. Es werde gesetzt:

$$(62) \frac{\omega_x^{0^2} - \omega_o^{0^2}}{p v^2} = C_{12}, \quad \frac{\omega_e^{0^2} - \omega_e^{0^2}}{p v^2} = C_{13};$$

dabei ist $\omega_e^{0^2} = \omega_x^{0^2} \sin^2 \alpha'' + \omega_z^{0^2} \cos^2 \alpha''$.

Die Dickenzunahme in der Richtung B ist:

$$B - B^0 = B(x_z \cos^2 \alpha'' + z_z \sin^2 \alpha'' - \frac{1}{2} z_x \sin 2 \alpha'') = 0,05 \cdot \frac{P}{D} \cdot 10^{-8},$$

woraus für $Q = 5040$ folgt: $(B - B^0)/\lambda = 0,00706$.

Resultate der Compensatormessungen:

	$q = q_1$			$q = q_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550 \text{ g}$	1. 2.	3,66 4,135	3,97 3,92	4,07 3,67	3,66 4,14	3,89 3,875	3,97 3,855	3,87 3,93
$Q = 3950 \text{ g}$	1. 2.	5,72 6,275	6,23 6,13	6,32 5,66	5,75 6,34	6,105 6,065	6,33 5,805	6,076 6,046

Daraus folgt:

$$\bar{A} = 0,390 \cdot 10^{-4}, \text{ (rückwärts ber. } A_1' = 3,91, A_2' = 6,06).$$

Die Reduction von A auf $pB = 1$ durch einfache Division ist hier eigentlich nicht zulässig, da wegen der complicirten Drehung des Symmetriexaxensystems die relative Verzögerung in einer beliebigen Richtung nicht streng dem Drucke proportional ist, sondern Glieder mit p^2 enthält; indessen hat die Rechnung gezeigt, dass im vorliegenden Falle für die Richtung B die mit p^2 proportionalen Glieder äusserst klein sind, sodass die gewöhnliche Berechnung von \bar{A} statthaft ist. Anderenfalls

würde das so berechnete \bar{A} nicht mehr die frühere Bedeutung haben. Dasselbe gilt für die Berechnung von C_{10} und C_{11} aus den in der Richtung D gemessenen absoluten Verzögerungen und von C_{12} aus den jetzt mitzutheilenden Messungen.

Bei den Beobachtungen der absoluten Verzögerungen in der Richtung B konnten deutliche Beugungsstreifen nur bei derjenigen Stellung des Compensationsprismas (V) erhalten werden, bei welcher die optischen Axen in den beiden Prismen gekreuzt lagen. Daher sind aus dem früher erwähnten Grunde nur die Messungen für die ordinäre Welle brauchbar. Nachstehend folgen die Ergebnisse derselben für die Belastung $Q = 5040$ g.

	1. Aufstellung			2. Aufstellung		
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_o	7,13 (6,93—7,30)	7,53 (7,40—7,75)	7,81 (7,58—8,01)	7,85 (7,72—8,06)	7,69 (7,60—7,74)	7,46 (7,39—7,55)
a	12,95	13,31	12,65	13,04	13,16	12,99
δ_e	0,552	0,567	0,620	0,602	0,584	0,575
Mittel:		0,580			0,587	

Gesammtmittel: $\delta_o = 0,583$

Hieraus und aus obigem Werthe von \bar{A} erhält man $\delta_e = 0,258$ und aus δ_o und δ_e nach (23) unter der Annahme $\lambda = 589,2 \cdot 10^{-6}$:

$$(63) \quad C_{12} = 2,216 \cdot 10^{-8}, \quad C_{13} = 0,965 \cdot 10^{-8}.$$

D. Drehung der Schwingungsrichtungen in den Prismen IV, V, VI.

Die Schwingungsrichtungen der in der Richtung D durch die Prismen IV, V, VI hindurchgehenden Wellen müssen nach der Theorie bei der Compression eine Drehung erleiden. Bei IV und V findet diese Drehung um die x^0 -Axe statt und ist nach (14) gegeben durch:

$$\Phi_x = \frac{B_{23}}{B_{22} - B_{33}} = \frac{B_{23}}{\omega_x^{0^2} - \omega_z^{0^2}},$$

wobei Φ_x positiv gerechnet ist in dem Sinne von der $+y^0$ -Axe gegen die $+z^0$ -Axe hin. Setzt man die für die Prismen IV und V früher angegebenen Werthe von x_x , y_y und y_z in den nach (20) für B_{23} geltenden Ausdruck $a_{11}(x_x - y_y) + a_{44}y_z$ ein, so erhält man

$$(64) \left\{ \begin{array}{l} \text{für Prisma IV: } \Phi_x = \Phi_1 = p \cdot \frac{n_m^3}{2(n_z^0 - n_x^0)} \cdot \\ \quad \cdot \left\{ \frac{a_{41}}{v^2} ((s_{11} - s_{12}) \sin^2 \alpha - s_{14}) - \frac{a_{44}}{v^2} (\frac{1}{2} s_{44} - s_{14} \sin^2 \alpha) \right\}, \\ \text{für Prisma V: } \Phi_x = \Phi_2 = p \cdot \frac{n_m^3}{2(n_z^0 - n_x^0)} \cdot \\ \quad \cdot \left\{ \frac{a_{41}}{v^2} ((s_{11} - s_{12}) \sin^2 \alpha' + s_{14} \sin 2\alpha') + \frac{a_{44}}{v^2} (\frac{1}{2} s_{44} \sin 2\alpha' + s_{14} \sin^2 \alpha') \right\}, \end{array} \right.$$

worin $n_m = \frac{1}{2}(n_x^0 + n_z^0)$ ist. Nach der unter 1.D. beschriebenen Methode wurde bei der Belastung $Q = 8950$ g beobachtet:

$$(65) \quad \Phi_1 = +7\frac{1}{2}', \quad \Phi_2 = -11'.$$

Die Ablesungen schwankten bei IV zwischen 5' und 12', bei V zwischen 7' und 16'. Um die Drehung der Schwingungsrichtungen für Prisma VI zu finden, berechnet man unter Einsetzung der Werthe $\mu_1 = \alpha_2$, $\nu_1 = \beta_2$, $\pi_1 = \gamma_2$ zunächst μ_2 , ν_2 , π_2 aus den Gleichungen (57); dann ist die Drehung der z -Axe von der z^0 -Axe gegen die x^0 -Axe hin gegeben durch:

$$(66) \quad \Phi_3 = \alpha_1 \mu_2 + \beta_1 \nu_2 + \gamma_1 \pi_2.$$

Beobachtet wurde für $Q = 7550$ g:

$$(67) \quad \Phi_3 = -7' (-6' \text{ bis } -8,1').$$

Wie aus den Vorzeichen von Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 und der Orientierung der Prismen IV, V, VI ersichtlich ist, drehte sich bei der Compression in allen drei Fällen diejenige Schwingungsrichtung, welche ursprünglich der optischen Axe parallel war, von der Druckrichtung weg.

E. Beobachtungen im convergenten Lichte an Prisma I in der Richtung D und an Prisma II und II* in der Richtung B .

Es wurden nach der unter 1.E. erläuterten Methode die verticalen und horizontalen Durchmesser der lemniscatenähnlichen Curven gemessen, in welche die ursprünglich im Natriumlicht sichtbaren dunklen Kreise durch die Compression übergehen. Aus diesen Messungen kann man mittelst der im Folgenden angegebenen Formeln die Grösse C_1 berechnen.

Wird vorausgesetzt, dass die Schwingungsebenen der Nicols gekreuzt sind, und eine von ihnen vertical ist, wie es bei den Beobachtungen der Fall war, so ergibt sich durch eine elementare

Rechnung für die an der durch u, v bestimmten Stelle des Gesichtsfeldes wahrzunehmende Intensität der Ausdruck:

$$(68) J = J^0 \frac{1 + x^2 \frac{\sin^2 u \sin^2 v}{\sin^4 \Omega} \sin^2 2\vartheta}{1 + x^2 \frac{\sin^2 u \sin^2 v}{\sin^4 \Omega}} \sin^2 \left[\frac{\psi}{\cos \vartheta} \sqrt{1 + x^2 \frac{\sin^2 u \sin^2 v}{\sin^4 \Omega}} \right];$$

darin sind u, v, ϑ die Winkel, welche die Wellennormale in dem Krystallprisma mit den optischen Axen und der z^0 -Axe bildet, ϑ ist der Winkel zwischen der Horizontalebene und der Halbirungsebene des von den beiden durch die optischen Axen und die Wellennormale gelegten Ebenen eingeschlossenen Winkels, 2Ω der Winkel zwischen den optischen Axen, welcher durch $\sin^2 \Omega = (\omega_x^2 - \omega_y^2)/(\omega_x^2 - \omega_z^2)$ gegeben ist, und ψ die Drehung der Polarisationsebene in dem undeformirten Prisma für einen parallel der optischen Axe hindurchgehenden Strahl; x hat die frühere Bedeutung, d. h. es ist $x = (\omega_x^2 - \omega_y^2)/(\omega_l^0 - \omega_r^0)$. Der zweite Factor in dem Ausdrucke für J wird nirgends = 0; die ganz dunklen Curven sind daher durch das Verschwinden des periodischen Factors gegeben, also durch die Gleichung:

$$\frac{\psi}{\cos \vartheta} \sqrt{1 + \left(x \cdot \frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} \right)^2} = h\pi,$$

$$\left(\frac{x}{\sin^2 \Omega} \right)^2 \sin^2 u \sin^2 v = \left(\frac{h\pi \cos \vartheta}{\psi} \right)^2 - 1,$$

worin h eine beliebige ganze Zahl bedeutet und ψ in Bogenmaass auszudrücken ist. Zufolge dieser Gleichung sind die ganz dunklen Curven in derselben Annäherung wie bei gewöhnlichen zweiaxigen Krystallen Cassini'sche Curven.

Für die Verticalebene ist $u = \vartheta + \Omega$, $v = \vartheta - \Omega$ oder umgekehrt, es wird also $J = 0$ für die der Gleichung

$$\left(\frac{x}{\sin^2 \Omega} \right)^2 \sin^2(\vartheta + \Omega) \sin^2(\vartheta - \Omega) = \left(\frac{h\pi \cos \vartheta}{\psi} \right)^2 - 1$$

genügenden Werthe von ϑ . Setzt man zur Abkürzung $\psi/\pi = \psi'$ und

$$\frac{x}{\sin^2 \Omega} = \frac{\omega_x^2 - \omega_z^2}{\omega_l^0 - \omega_r^0} = k,$$

so kann man die obige Gleichung schreiben:

$$k^2 (\sin^2 \vartheta - \sin^2 \Omega)^2 = \left(\frac{k}{\psi'} \right)^2 - 1 - \left(\frac{k}{\psi'} \right)^2 \sin^2 \vartheta.$$

Ist g die grösste in ψ' enthaltene ganze Zahl, so ist für den innersten dunklen Ring $h = g + 1$, für den nächstfolgenden $h = g + 2$. — Der am Ocularmikrometer abgelesene Durchmesser d ist proportional mit $\sin \vartheta$, also etwa $= \varrho \sin \vartheta$; der Factor ϱ bestimmt sich aus den vor der Compression gemessenen Durchmessern einiger der dunklen Kreise, für welche man ϑ^0 aus der Gleichung

$$\sin^4 \vartheta^0 + \left(\frac{h}{\psi' k^0} \right)^2 \sin^2 \vartheta^0 = \left(\frac{h}{\psi' k^0} \right)^2 - 1,$$

in der h , ψ' und $k^0 = (\omega_x^{02} - \omega_z^{02}) / (\omega_x^{02} - \omega_r^{02})$ bekannt sind, berechnen kann. Nachdem ϱ so bestimmt ist, findet man aus den abgelesenen verticalen Durchmessern d_1, d_2 der zwei innersten dunklen Curven die entsprechenden Werthe ϑ_1, ϑ_2 und hat dann zur Berechnung von k und $\sin^2 \Omega$ die zwei Gleichungen:

$$(69) \quad \begin{cases} k^2 (\sin^2 \vartheta_1 - \sin^2 \Omega)^2 = \left(\frac{g+1}{\psi} \right)^2 \cos^2 \vartheta_1 - 1, \\ k^2 (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \Omega)^2 = \left(\frac{g+2}{\psi} \right)^2 \cos^2 \vartheta_2 - 1; \end{cases}$$

aus k und $\sin^2 \Omega$ erhält man $x = k \sin^2 \Omega$ und aus x schliesslich C_1 .

Für die Horizontalebene ist $u = v$, $\cos u = \cos v = \cos \vartheta \cos \Omega$, $\sin u \sin v = 1 - \cos^2 \vartheta \cos^2 \Omega$; die Werthe, welche hier ϑ auf den dunklen Curven hat, genügen daher der Gleichung:

$$k^2 (\sin^2 \Omega \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta)^2 = \frac{h^2}{\psi^2} \cos^2 \vartheta - 1.$$

Auf Grund dieser Gleichung kann man aus den horizontalen Durchmessern der zwei innersten dunklen Curven ähnlich, wie aus den verticalen, $\sin^2 \Omega$ und k berechnen.

Die auf der Breitseite des Prismas I und den Schmalseiten der Prismen II und II* gemessenen Ringdurchmesser, ausgedrückt in Theilen des Maassstabes, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Q =	Pr. I.				Prisma II.				Pr. II*.						
	0	Q_3	0	Q_3	0	Q_2	0	Q_2	0	Q_1	0	Q_1			
Vertikale Durchmesser	1. Curve	11,8	13,4	7,4	9,6	7,5	9,6	7,5	9,4	7,5	9,8	7,5	8,6	7,75	9,70
	2. Curve	16,5	17,9	11,6	12,9	11,8	13,0	11,5	12,7	11,6	13,3	11,6	12,1	11,55	12,8
Horizontale Durchmesser	1. Curve	11,7	9,8	7,4	4,4	7,5	4,3	7,4	5,0	7,5	4,3	7,5	5,9	7,7	5,1
	2. Curve	16,6	15,5	11,4	9,6	11,5	9,7	11,4	9,9	11,6	9,8	11,6	10,4	11,55	10,1

Darin ist: $Q_1 = 5040$ g, $Q_2 = 7550$ g, $Q_3 = 8960$ g.

Es ergibt sich:

$$\text{für Pr. I: } \psi' = \frac{1}{3,9}, \quad g = 0, \quad \varrho = 75,4;$$

$$\text{für Pr. II: } \psi' = \frac{1}{1,655}, \quad g = 0, \quad \varrho = 73,9 \text{ im Mittel;}$$

$$\text{für Pr. II*: } \psi' = \frac{1}{1,657}, \quad g = 0, \quad \varrho = 76,3;$$

ferner ist $k^0 = 127,3$. Man erhält daher aus den gemessenen verticalen Ringdurchmessern mittelst der Gl. (69) folgende Werthe für $-C_1 \cdot 10^8$: 1,323; 1,385, 1,234, 1,414; 1,440. Bildet man aus denselben den Mittelwerth in der Weise, dass jede einzelne Beobachtungsreihe (Verticalreihe der Tabelle) gleiches Gewicht erhält, so ergibt sich:

$$C_1 = -1,367 \cdot 10^{-8},$$

also fast derselbe Werth, welcher aus den Compensatormessungen berechnet wurde. — Aus den horizontalen Durchmessern ergeben sich durchweg beträchtlich kleinere Werthe von C_1 ; es ist aber zu bemerken, dass die Messungen derselben viel unsicherer waren, als die der verticalen Durchmesser, theils weil die dunklen Curven an den betreffenden Stellen weniger scharf waren, theils weil die Stellung des Analysators auf die horizontalen Durchmesser grossen Einfluss hat.

Bei den Prismen II und II* erscheinen bei parallelen Nicols mit verticaler oder horizontaler Schwingungsrichtung zwei relativ dunkle Punkte, welche, wie sich durch die Berechnung von J für diesen Fall zeigen lässt, an denjenigen Stellen liegen, wo die optischen Axen des comprimirten Prismas scheinbar austreten. Durch Messung des Abstandes dieser zwei Punkte erhält man direct $\sin \Omega$.

Es wurde auf diese Weise gefunden

bei Pr. II für $Q = Q_2$: $\sin^2 \Omega = 0,00665$, daraus $C_1 = \text{ca. } -1,39 \cdot 10^{-8}$;

„ Pr. II* „ $Q = Q_2$: $\sin^2 \Omega = 0,0061$, „ $C_1 = \text{ca. } -1,27$ „ ;

„ Pr. II* „ $Q = Q_1$: $\sin^2 \Omega = 0,0042$, „ $C_1 = \text{ca. } -1,35$ „ .

Der Axenwinkel 2Ω ist hiernach beim Drucke $p = 2500$ g ungefähr $= 9^\circ 20'$.

Anmerkung 1. Die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen wurden im Natriumlichte angestellt. Bei Anwendung von weissem Lichte zeigte sich, dass die Farbe in

den beiden Axenaustrittspunkten immer merklich dieselbe war, wie vor der Compression im Mittelpunkte der Ringe, was schon Hr. Mach mit Hülfe einer genaueren Beobachtungsmethode gefunden hat. Diese Beobachtung berechtigt dazu, die Grösse δ^0 oder $\omega_t^0 - \omega_r^0$ als bei der Compression constant zu betrachten, wie es im Vorhergehenden immer geschehen ist; streng richtig wird jedoch diese Annahme schwerlich sein, da sich δ^0 bekanntlich mit der Temperatur ziemlich stark ändert.

Anmerkung 2. Am Prisma I wurde in der Richtung D noch eine andere Art von Beobachtungen angestellt, welche eine gewisse Controle des Werthes von C_1 gestattet. Es wurde hierbei Natriumlicht benutzt und der Polarisator und Analytator ebenso angebracht, wie bei den Compensatormessungen; zwischen den Polarisator und das Krystallprisma wurde aber ein Viertelundulationsglimmerblättchen mit horizontal und vertical liegenden Schwingungsrichtungen (oder ein Fresnel'sches Parallelepiped) gestellt, um den beiden Componenten des einfallenden Strahles eine gegenseitige Verzögerung $\delta = \pm \frac{1}{2}\pi$ zu ertheilen. Dann konnte dem Polarisator eine solche Stellung gegeben werden, dass nur ein elliptisch polarisirter Strahl durch das comprimire Quarzprisma hindurchging, was daran erkannt wurde, dass bei jeder Stellung des Analytators das Prisma ebenso hell erschien, wie das Gesichtsfeld zwischen den Nicols neben dem Prisma. Ist $\delta = \pm \frac{1}{2}\pi$, so geht nur der linke oder nur der rechte Strahl hindurch, je nachdem $\operatorname{tg} i = \pm z_1$ oder $= \mp z_2$ ist, wo i wie früher das Azimuth der Schwingungsebene des Polarisators bezeichnet. Vor der Compression muss $i = \pm 45^\circ$ resp. $= \mp 45^\circ$ sein, damit jene Gleichheit der Intensität eintritt. Bei der Belastung $Q = 7550$ g musste der Polarisator bei verschiedenen Beobachtungen um $18^\circ 30'$ bis $20^\circ 50'$ aus seiner Anfangsstellung gedreht werden, um die Intensitäten wieder gleich zu machen. — Aus den Compensatormessungen folgt für diese Belastung $x = 0,854$, und hieraus nach der für einen der z^0 -Axe parallelen Strahl geltenden Formel $z_1 = \sqrt{1+x^2} - x$ der Werth $z_1 = 0,461 = \operatorname{ctg} 65^\circ 15'$; jene Drehung müsste hiernach $= 20^\circ 15'$ sein.

Diese Beobachtungsmethode ist jedoch nicht genau genug, um zur Bestimmung von C_1 dienen zu können; erstens müsste

nämlich die relative Verzögerung δ sehr genau $= \frac{1}{2}\pi$ gemacht werden, zweitens müsste das Licht wirklich genau parallel der z^0 -Axe durch das Quarzprisma hindurchgehen, und endlich wäre auch eine sehr gleichförmige Compression erforderlich.

E. Berechnung der Constanten und Prüfung der Theorie.

Es wurde davon Abstand genommen, die acht Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen Beobachtungen zu berechnen, weil diese Rechnung sehr umständlich gewesen wäre ($C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, \Phi_3$ würden sich durch die Constanten a_{hk} sehr complicirt ausdrücken), und weil auch nicht alle Beobachtungen gleich zuverlässig waren; es sollen daher $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_9$ und C_9' zur Constantenberechnung benutzt werden, von welchen Grössen nur C_6 von der etwas willkürlichen Annahme über λ , welche bei der Berechnung der absoluten Verzögerungen gemacht werden musste, beeinflusst wird. Wie sich obige acht Grössen durch die Constanten a_{hk} ausdrücken, ist unter (31'), (33), (37), (41), (43) und (48) angegeben; ihre aus den Beobachtungen abgeleiteten Zahlenwerthe finden sich unter (32), (36), (40), (42), (46) und (51). Die Werthe der s_{hk} sind im Abschnitte 2. B. angeführt. — Man findet aus C_3 und C_5 :

$$(70) \left\{ \begin{array}{l} a_{31} = 0,258 \cdot v^2, \quad a_{33} = 0,098 \cdot v^2, \\ \text{sodann aus } C_1, C_2, C_4, C_6: \\ a_{11} = 0,138 \cdot v^2, \quad a_{12} = 0,250 \cdot v^2, \quad a_{13} = 0,259 \cdot v^2, \quad a_{14} = -0,029 \cdot v^2, \\ \text{endlich aus } C_9 \text{ und } C_9': \\ a_{41} = -0,042 \cdot v^2, \quad a_{44} = -0,0685 \cdot v^2. \end{array} \right.$$

Die dritte Stelle dieser Werthe ist bereits unsicher; verhältnissmässig am grössten ist die Unsicherheit bei a_{14} und a_{11} , auf deren Werthe auch die erwähnte Verfügung über λ erheblichen Einfluss hat.

Aus den so gefundenen Werthen der a_{hk} kann man nun mit Hülfe der unter (40), (43), (48), (47) und (64) mitgetheilten, resp. angedeuteten Ausdrücke die Grössen $C_7, C_8, C_9, C_9' - C_7' (n_z^0/n_x^0)^3, \Phi_1, \Phi_2$ berechnen; nachstehend sind die so berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen abgeleiteten, die unter (42), (46), (51), (47), (65) angegeben sind und kurz als „beobachtet“ bezeichnet werden mögen, zusammengestellt.

	$C_7 \cdot 10^8$	$C_8 \cdot 10^8$	$C_9 \cdot 10^8$	$\left(C_6' - C_7' \left(\frac{n_x^0}{n_x^0} \right)^3 \right) \cdot 10^8$	Φ_1	Φ_2
Beobachtet:	1,492	2,172	2,222	-0,033	+7,4'	-11'
Berechnet:	1,436	2,149	2,234	+0,040	+7'	-13,3'

Die grosse Abweichung des berechneten von dem beobachteten Werthe von $C_6' - C_7' (n_x^0/n_x^0)^3$ erklärt sich wohl aus der schon früher hervorgehobenen grossen Unsicherheit der betreffenden Messungen. Bei den übrigen Grössen ist die Ueber-einstimmung so gut, wie in Anbetracht der zahlreichen Fehlerquellen und der Ungenauigkeit der Beobachtungen selbst zu erwarten war.

Für das Prisma VI erhält man bei Benutzung der unter (50) angegebenen Werthe der a_{hk} und der unter (52) angegebenen von x_x, \dots, y_z, \dots zunächst:

$$B_{11} - \omega_x^0 = -1,516 \cdot 10^{-8} p v^2, \quad B_{22} - \omega_x^0 = -2,189 \cdot 10^{-8} p v^2, \\ B_{33} - \omega_z^0 = -1,427 \cdot 10^{-8} p v^2,$$

$$B_{23} = +0,154 \cdot 10^{-8} p v^2, \quad B_{31} = +0,496 \cdot 10^{-8} p v^2, \quad B_{12} = +0,048 \cdot 10^{-8} p v^2.$$

Weiter ergibt sich aus (53), (54) und (55):

$$\psi = -162^0 45', \quad \vartheta = +1,053 \cdot 10^{-6}, \quad p = +3,62 \cdot \frac{p}{1000}, \quad q = 13^0 12',$$

hieraus nach den Formeln (7):

$$\alpha_1 = \beta_2 = 0,9975, \quad \alpha_2 = -\beta_1 = 0,0706, \quad \alpha_3 = +1,03 p \cdot 10^{-6}, \\ \beta_3 = +0,240 p \cdot 10^{-6},$$

$$\gamma_1 = -1,01 p \cdot 10^{-6}, \quad \gamma_2 = -0,311 p \cdot 10^{-6}, \quad \gamma_3 = 1.$$

Setzt man diese Werthe in die Gl. (11) ein, so folgt:

$$\frac{\omega_x^2}{v^2} = \frac{\omega_x^0}{v^2} - 1,525 p \cdot 10^{-8} + 0,48 \cdot \left(\frac{p}{1000} \right)^2 \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{\omega_y^2}{v^2} = \frac{\omega_x^0}{v^2} - 2,195 p \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{\omega_z^2}{v^2} = \frac{\omega_z^0}{v^2} - 1,429 p \cdot 10^{-8} + 0,54 \cdot \left(\frac{p}{1000} \right)^2 \cdot 10^{-8}.$$

Bei ω_y^2/v^2 ist das mit p^2 proportionale Glied von vornherein als verschwindend klein weggelassen; aber auch bei ω_x^2/v^2 und ω_z^2/v^2 ist dieses Glied so klein, dass es für die bei den Beobachtungen angewendeten Drucke p (der grösste war = 2490 g) vernachlässigt werden kann.

Für die Beobachtungen in der Richtung D findet man aus den Gleichungen (57):

$$\mu_2 = 0,9975, \quad \nu_2 = -0,0706;$$

π_2 kann = 0 gesetzt werden, ebenso μ_3 und ν_3 , also $\pi_3 = 1$. Daher ergeben die Gleichungen (56) bei Berücksichtigung von (59):

$$C_{10} = 1,526 \cdot 10^{-8}, \quad C_{11} = 1,428 \cdot 10^{-8}.$$

Für die $\parallel B$ durch das Prisma hindurchgehenden Wellen wird für den Druck $p = 1660$ g, bei welchem die absoluten Verzögerungen gemessen wurden, nach (61):

$$\mu_1 = -0,714, \quad \nu_1 = +0,0509, \quad \pi_1 = +0,703,$$

und hieraus ergibt sich nach (57):

$$\mu_2 = -0,0712, \quad \nu_2 = -0,9974, \quad \pi_2 = -0,00008,$$

$$\mu_3 = +0,701, \quad \nu_3 = -0,0501, \quad \pi_3 = +0,711,$$

fernern nach (56):

$$\frac{\omega_0^2}{v^2} = \frac{\omega_x^2}{v^2} - 0,364 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{\omega_e^2}{v^2} = \frac{\omega_e^2}{v^2} - 0,163 \cdot 10^{-4}.$$

Hieraus folgt gemäss der in (62) gegebenen Definition von C_{12} und C_{13} :

$$C_{12} = 2,192 \cdot 10^{-8}, \quad C_{13} = 0,982 \cdot 10^{-8}.$$

Endlich findet sich aus (66) für $Q = 7550$ oder $p = 2485$ g:

$$\Phi_3 = -8,6'.$$

Nachstehende Zusammenstellung dient zur Vergleichung der soeben berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen direct abgeleiteten, welche unter (60), (63) und (67) angegeben wurden.

	$C_{10} \cdot 10^8$	$C_{11} \cdot 10^8$	$C_{12} \cdot 10^8$	$C_{13} \cdot 10^8$	Φ_3
Beobachtet:	1,555	1,555 (1,530)	2,216	0,965	-7
Berechnet:	1,526	1,428	2,192	0,982	-8,6

Ausser bei C_{11} ist die Uebereinstimmung vollkommen befriedigend.

F. Discussion über die für Quarz gefundenen Resultate.

Da nach dem Vorhergehenden die Resultate der zur Prüfung der Theorie benutzten Beobachtungen mit den entspre-

chenden theoretisch berechneten Grössen im Ganzen befriedigend übereinstimmen, so ist anzunehmen, dass die unter (70) angegebenen Werthe der Constanten a_{hk} den wahren ziemlich nahe kommen, und dass also die Aenderung des Fresnel'schen Ovaloids im Quarz durch eine beliebige Deformation für Natriumlicht annähernd durch folgende Ausdrücke bestimmt ist:

$$B_{11} = \omega_x^0 + \{0,138x_x + 0,250y_y + 0,259z_z - 0,029y_z\} \cdot v^2,$$

$$B_{22} = \omega_x^0 + \{0,250x_x + 0,138y_y + 0,259z_z + 0,029y_z\} \cdot v^2,$$

$$B_{33} = \omega_z^0 + \{0,258(x_x + y_y) + 0,098z_z\} v^2,$$

$$B_{23} = -\{0,042(x_x - y_y) + 0,0685y_z\} v^2,$$

$$B_{31} = -\{0,0685z_x + 0,042x_y\} v^2,$$

$$B_{12} = -\{0,029z_x + 0,056x_y\} v^2.$$

Zunächst fällt auf, dass fast genau $a_{31} = a_{13}$ ist; a_{14} und a_{41} haben sich zwar nicht gleich, aber doch beide negativ und dem absoluten Werthe nach klein ergeben. Es liesse sich daher wohl vermuten, dass hier die Relation $a_{hk} = a_{kh}$, welche ja a priori wahrscheinlich ist, wenn auch kein theoretischer Grund für dieselbe gefunden werden konnte, in der That erfüllt sei. Es wurde daher versucht, ob man etwa ebenso gute Uebereinstimmung der theoretischen und experimentellen Resultate erhält, wenn man in den Gleichungen (20) $a_{31} = a_{13}$ und $a_{41} = a_{14}$ setzt. Man findet dann aus den beobachteten Werthen von C_1 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 und C_9 folgende Werthe der sechs Constanten:

$$\frac{a_{11}}{v^2} = 0,1345, \quad \frac{a_{12}}{v^2} = 0,2485, \quad \frac{a_{13}}{v^2} = 0,2575, \quad \frac{a_{33}}{v^2} = 0,098,$$

$$\frac{a_{14}}{v^2} = -0,0324, \quad \frac{a_{44}}{v^2} = -0,0593.$$

Hier ist nahezu $a_{44} = (a_{11} - a_{12})/2$, welche Relation für hexagonale Krystalle erfüllt ist. — Nachstehend sind die unter der neuen Annahme berechneten Grössen C und Φ mit den „beobachteten“ zusammengestellt.

	$C_2 \cdot 10^6$	$C_7 \cdot 10^6$	$C_8 \cdot 10^6$	$C_9 \cdot 10^6$	$C_{10} \cdot 10^6$	$C_{11} \cdot 10^6$	$C_{12} \cdot 10^6$	$C_{13} \cdot 10^6$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	
Beobachtet:	1,091	1,492	2,172	2,222	0,797	1,555	1,555 (1,530)	2,216	0,965	+7,4	-11'	-7'
Berechnet:	1,064	1,436	2,101	2,253	0,873	1,501	1,429	2,173	1,020	+7'	-11,4'	-8'

Die Uebereinstimmung ist (ausser bei den Drehungen) fast durchweg schlechter, als bei der früheren Berechnung; demnach scheint beim Quarz die Relation $\sigma_{kh} = \sigma_{hk}$ nicht erfüllt zu sein.

Bemerkenswerth ist, dass nach den unter (70) angegebenen Resultaten α_{12} wenig von α_{13} , α_{44} wenig von $(\alpha_{11} - \alpha_{12})/2$ verschieden ist, und α_{14} und α_{41} verhältnissmässig klein sind; hierin zeigt sich eine gewisse Annäherung an das Verhalten eines unkrystallinischen Körpers, dagegen ist die Relation $\alpha_{33} = \alpha_{11}$, welche für einen solchen bestehen müsste, auch nicht einmal annähernd erfüllt. Aus diesem Grunde fällt das im dritten Abschnitte des I. Theiles mit x' , y' , z' bezeichnete „Symmetrieaxensystem für die durch die Deformation erregten Wechselwirkungen zwischen ponderabeln und Aethertheilchen“ im Allgemeinen nicht mit dem Hauptdilatationsaxensystem x'' , y'' , z'' zusammen. Die Lage dieser beiden Axensysteme habe ich für einige einfache Fälle, nämlich für die parallel ihrer Längsaxe comprimirten Prismen II, IV und V berechnet; wie diese Berechnung auszuführen ist, wurde im dritten Abschnitte des I. Theiles angedeutet. Bei Prisma II haben alle drei Coordinatenysteme die x -Axe gemeinsam, da diese eine Symmetriaxe und die Druckrichtung ist. Es ergibt sich, dass sowohl die z' -, als die z'' -Axe zwischen der $+z^0$ - und $-y^0$ -Axe liegt, und dass ist:

$$\not\angle(z^0 z') = 33^\circ 42', \not\angle(z^0 z'') = 44^\circ; \text{ ferner ist } \not\angle(z^0 z) = 2,19' \frac{p}{1000}.$$

Bei Prisma IV und V, wo die Druckrichtung in der Symmetrieebene liegt, haben ebenfalls alle Coordinatenysteme die x -Axe gemeinsam, und für die in demselben Sinne wie bei II gerechneten Winkel $(z^0 z')$, $(z^0 z'')$ und $(z^0 z)$ findet man die Werthe: bei Prisma IV

$$\not\angle(z^0 z') = -39^\circ 2', \not\angle(z^0 z'') = -53^\circ 8'; \not\angle(z^0 z) = +2,37' \frac{p}{1000};$$

bei Prisma V

$$\not\angle(z^0 z') = +41^\circ 11', \not\angle(z^0 z'') = +43^\circ 28'; \not\angle(z^0 z) = -4,5' \frac{p}{1000}.$$

In diesen drei Fällen liegt also die z' -Axe zwischen der z^0 -Axe und der nächstliegenden Hauptdilatationsaxe und bildet mit letzterer einen ziemlich kleinen Winkel.

Die Änderung der Brechungscoefficienten mit der Temperatur ist für Quarz von mehreren Beobachtern bestimmt worden; daher lässt sich jetzt die Frage entscheiden, ob diese Änderung mit der durch die entsprechende mechanische Dilatation hervorgebrachten identisch ist. Wenn letzteres der Fall ist, so müssen die Änderungen von ω_o ($= \omega_x^0$) und ω_e ($= \omega_y^0$) bei einer Erwärmung um 1° gegeben sein durch die Formeln für $B_{11} - \omega_o^{02}$ (oder $B_{22} - \omega_o^{02}$) und $B_{33} - \omega_e^{02}$, wenn man in denselben $x_x = y_y$ gleich dem Ausdehnungscoefficienten α_x in den Richtungen senkrecht zur Hauptaxe, z_z gleich demjenigen α_z parallel der Hauptaxe setzt.

Nimmt man nach Benoit

$$\alpha_x = 1,316 \cdot 10^{-5}, \quad \alpha_z = 0,711 \cdot 10^{-5}$$

an, so findet man für eine Erwärmung $t - t^0 = 1^\circ$:

$$\frac{\omega_o^2 - \omega_o^{02}}{v^2} = + 0,695 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\omega_e^2 - \omega_e^{02}}{v^2} = + 0,750 \cdot 10^{-5},$$

woraus folgt:

$$\frac{dn_o}{dt} = - 1,28 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{dn_e}{dt} = - 1,41 \cdot 10^{-5},$$

während durch directe Beobachtungen Hr. Dufet¹⁾

$$\frac{dn_o}{dt} = - 0,625 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{dn_e}{dt} = - 0,722 \cdot 10^{-5},$$

und Hr. Müller²⁾ sogar noch kleinere Werthe, nämlich

$$\frac{dn_o}{dt} = - 0,432 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{dn_e}{dt} = - 0,485 \cdot 10^{-5}$$

gefunden hat. Der Sinn der Änderungen ergibt sich also durch die Berechnung übereinstimmend mit den Beobachtungen, auch das Verhältniss $dn_o/dt : dn_e/dt$ findet sich auf beide Weisen annähernd gleich, aber die absoluten Beträge der Änderungen ergeben sich durch die Berechnung mindestens doppelt so gross, wie aus den Beobachtungen. Demnach wirkt im Quarz die Erwärmung auf die Aetherschwingungen anders ein, als diejenige durch mechanische Kräfte hervorgebrachte Dilatation, welche der bei der Erwärmung stattfindenden gleich ist.

1) Dufet, Bull. de la soc. min. de Franc. 7. p. 182; 8. p. 187. 1885.

2) Müller, Publ. des astrophys. Observ. zu Potsdam. 4. p. 151. 1885.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

**IV. Ueber den Widerstand von Gasen
gegen disruptive Entladung bei höherem Druck;
von Max Wolf.**

(Hierzu Taf. III Fig. 7-9.)

Auf Anregung von Hrn. Prof. Quincke habe ich im Winter 1887/88 aufzuklären versucht, welchen Widerstand einige Gase bei höherem Druck dem Durchschlagen des electrischen Funkens entgegensezten. Es sollte, mit anderen Worten, die Potentialdifferenz zweier Kugelflächen, zwischen denen ein Funke übersprang, in dem Momente des Ueberspringens, und zwar für verschiedene Gase und bei verschiedenem Druck, grösser als eine Atmosphäre, bestimmt werden. Dabei wurde eine ähnliche Methode angewandt, wie sie Hr. Quincke¹⁾ für Bestimmung von Schlagweiten in isolirenden Flüssigkeiten benutzt hat. Ausserdem war die Erwägung massgebend, dass für grössere Gasdichten die bei kleinerem Gasdruck auftretenden Unregelmässigkeiten der electrischen Entladung zurücktreten mussten.

Diese Arbeit blieb, weil noch der Einfluss der Temperatur untersucht werden sollte, und die Zeit dazu mangelte, bis heute unveröffentlicht. Da aber nun eine Arbeit von Paschen²⁾ erschienen ist, in der mit denselben Methoden die electrische Schlagweite in Luft, Kohlensäure und Wasserstoff für Druckkräfte unter einer Atmosphäre bestimmt wird, so möchte ich meine Resultate nicht länger zurückhalten. Ich werde dieselben in jener Form mittheilen, in der ich sie vor einem Jahre in aller Kürze niedergeschrieben hatte, ohne mich auf Einzelheiten einzulassen. Dabei werde ich in Noten auf etwaige correspondirende Resultate Paschen's verweisen.

Aehnliche Versuche, aber bei niedrigem Druck, sind von Macfarlane³⁾, Baille⁴⁾ und Liebig⁵⁾ in der jüngsten Zeit angestellt worden, von denen einige Zahlenwerthe mit

1) Quincke, Wied. Ann. **28**. p. 530 ff. 1886.

2) Paschen, Strassburger Dissertation. Leipzig 1889.

3) Macfarlane, Phil. Mag. (5) **10**. p. 389. 1880.

4) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) **29**. p. 181. 1883.

5) Liebig, Phil. Mag. (5) **24**. p. 106. 1887.

den meinigen vergleichbar sind, und die ich deshalb an entsprechenden Stellen anführen werde. Liebig benutzte zwei Kugelflächen von 9,76 cm Radius, während die meinigen 5 cm hatten; Paschen hat durchweg viel kleinere Radien benutzt.

§ 1. Der Apparat, dessen ich mich bediente, war nach Angabe des Hrn. Quincke folgendermassen gebaut.

Ein Messingkasten, aus einem schweren Gussstück gearbeitet, von der Gestalt eines sechsseitigen Prismas hatte zwei abnehmbare Endflächen D_1 , D_2 (Fig. 7), die durch je sechs Stahlschrauben s mit einer Bleizwischenlage luftdicht angepresst werden konnten. Auf diesen Deckeln waren innen die zwei Kugelflächen von 5,0 cm Radius angebracht, zwischen denen der Funke überspringen sollte. Sie waren aus Messing und hatten die Form von Militärknöpfen.¹⁾ Während der eine Knopf a (Fig. 7) mit einer Schraube fest verbunden in den Deckel D_1 geschraubt werden konnte, sass der andere auf dem Gewinde eines langen Messingstiftes c , der isolirt durch die Durchbohrung im Deckel D_2 hindurchging. Die Isolirung geschah durch eine Flintglasröhre, die ich mit Siegellack in den Deckel kittete und in der selbst der Stift c wieder luftdicht eingekittet war. Auf diese Weise konnte durch den Stift c dem einen Knopf ein electrisches Potential ertheilt werden, während der andere mit dem ganzen Apparat zur Erde abgeleitet war. Seitlich zu den Knöpfen und senkrecht zur Verbindungsleitung ihrer Scheitel in zwei gegenüberliegenden Seitenflächen des Prismas befanden sich zwei durchbohrte Muttern m , auf deren inneres Ende je ein Planglas g aufgekittet war. Ich konnte also durch den Apparat zwischen den Knöpfen hindurchsehen und mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer den Abstand der zwei Knöpfe messen und nach Belieben verändern.

In zwei anderen sich gegenüberstehenden Seitenflächen des Prismas war je ein Hahn eingeschraubt. Durch den einen konnte Gas eingepumpt, durch den anderen abgelassen werden. Das Gas war stets durch eine Chlorcalciumröhre getrocknet. Infolge der zwei gegenüberstehenden Hähne

1) Quincke, l. c. p. 589.

konnte der Apparat vor dem Versuch mit dem betreffenden Gas selbst gut ausgespült werden.

Endlich war auf einer anderen Seitenfläche ein dritter Hahn eingeschraubt und durch ein Bleirohr mit einem ca. 1 m langen, horizontalen Manometerrohr aus Glas von 0,5 mm Durchmesser in Verbindung gebracht. Ein Quecksilbersaden sperrte die Luft in dem einseitig geschlossenen Manometerrohr ab und zeigte durch seine Stellung in dem Rohr den Druck an, unter dem sich das Gas in dem Apparat befand.

Die Beobachtung wurde folgendermassen angestellt. Bei *F* (Fig. 8) befand sich ein Fernrohr mit Scala, von dem aus ich das Spiegelbild derselben am Spiegel eines Righi-Electrometers *R* beobachtete und so die Ablenkung der Nadel in Scalentheilen ablesen konnte. Bei *J* stand eine Influenzmaschine, die ich gleichzeitig mit der Hand drehte. Von ihrer Kugel *J*₁ wurde die Electricität der inneren Belegung einer Batterie von zwei Leydener Flaschen *L*₁ und *L*₂ mitgetheilt, deren äussere Belegung zur Erde abgeleitet war. Bei *L*₃ stand eine kleinere Flasche von 0,057 Mikrofarad Capacität, welche durch ein mehrfach zusammengelegtes Baumwollenband *B* mit der Batterie *L*₁*L*₂ in Verbindung war. So wurde die Electricität der Flasche *L*₃ und damit dem Knopfe *b* ganz allmählich mitgetheilt und stieg ganz langsam an. Sollten hohe Potentiale erreicht werden, so konnte ich durch einen isolirten Draht directe Verbindung zwischen der Batterie *L*₁*L*₂ und der Flasche *L*₃ herstellen, bis das gewünschte Potential nahezu erreicht war. Dann wurde die Drahtverbindung weggenommen, und das noch nötige Ansteigen ging durch das Band bis zum gewünschten Potential ganz langsam vor sich.

Die Flasche *L*₃ war mit dem Draht *c* des Funkenapparates *A* und so mit der Kugelfläche *b* in Verbindung, theilte dieser also ihr Potential mit. Sie wurde stets positiv electrisirt. Ebenso ertheilte sie durch den Draht *f* ihr Potential dem Righi-Electrometer, dessen Ausschlag durch das Fernrohr beobachtet wurde.

So konnte ich also das Potential auf dem Knopfe *b* ganz allmählich ansteigen lassen und beobachten, bei welchem Ausschlag des Electrometers die Entladung zwischen *a* und *b*

stattfand. Dazu wurde der Druck, unter dem sich das Gas im Funkenapparat in diesem Moment befand, am Manometer abgelesen.

Die äussere Belegung des Righi-Electrometers und der Apparat *A* waren natürlich auch zur Erde abgeleitet.

§ 2. Wenn man mit ϱ in Scalentheilen die Drehung des Spiegels am Righi-Electrometer, die durch das Potential *P* verursacht ist, und mit *B* eine Constante bezeichnet, so besteht für das Electrometer die Beziehung¹⁾:

$$(1) \quad P = B \sqrt{\varrho}.$$

Den Werth von *B* musste ich also wissen, um die Ablesungen ϱ , bei denen die Entladung vor sich ging, in *P* umrechnen zu können.

Dies erreichte ich durch Vergleichung des Righi-Electrometers mit einem Thomson'schen Schraubenelectrometer, dessen Beschreibung²⁾ Hr. Quincke gegeben hat. Bezeichnet man mit r_0 die Entfernung der Metallplatten des Thomson-Electrometers, wenn die getheilte Schraube „Null“ zeigt, mit r_1 die Anzahl der Umdrehungen der Schraube, die dem Potential *P* entsprechen, mit *A* die Constante des Schrauben-electrometers, so hat man:

$$(2) \quad P = A (r_0 + r_1).$$

Die Constante *A* betrug nach Beobachtungen Herrn Quincke's 1,1415 C.-G.-S. in electrostatischem Maass; r_0 war = 1,750 rev. Zu dem beobachteten ϱ des Righi-Electrometers bestimmte ich mit dem Schraubenelectrometer vermöge der Formel (2) den Werth von *P*, welcher dem betreffenden Scalentheil des Righi-Electrometers entsprach. Dann erhielt ich aus Formel (1) die keineswegs constante Grösse *B*. Aus sehr vielen Beobachtungen ergab sich dafür eine Grösse, die bei steigendem Potential stetig abnahm.³⁾ Unter anderem fand ich z. B. für den zuletzt benutzten Empfindlichkeitszustand des Electrometers die folgenden Werthe, deren stetiger Verlauf schon aus den Differenzen ersichtlich ist.

1) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 566. 1883.

2) Quincke, l. c. p. 560.

3) Paschen, l. c. p. 8.

Scalenteile			Scalenteile		
Constante	Differenz	Constante	Differenz	Constante	Differenz
q	B	A	q	B	A
0	2,63	0,08			
100	2,55	0,07	600	2,25	0,05
200	2,48	0,06	700	2,21	0,04
300	2,42	0,06	800	2,17	0,04
400	2,36	0,06	900	2,13	0,04
500	2,30	0,05	1000	2,10	0,03

Ganz dasselbe ergab sich, wenn ich die Constante mit Hülfe einer Maassflasche bei bekannter Schlagweite bestimmte oder mit der electrischen Wage. Zu den am Righi-Electrometer abgelesenen Scalenteilen q habe ich daher stets B aus einer solchen Tabelle, resp. deren Curve, interpolirt.

War B bekannt, so konnte ich also vermöge der Beziehung (1) die Potentialdifferenz, bei der das Ueberspringen eines jeden Funkens im Funkenapparat stattfand, in electrostatischem Maass (C.-G.-S.) berechnen.

Die Schlagweite zwischen den zwei Messingknöpfen des Funkenapparates, die vor jeder Beobachtungsreihe mit Wiener Kalk und Alkohol geputzt und dann mit einem reinen leinenen Tuch gut abgerieben waren, wurde stets, so genau als möglich, auf 0,10 cm eingestellt. Hierbei konnte in einzelnen ungünstigen Fällen ein Fehler von 0,3 Proc. begangen werden, wegen der Schwierigkeit, die Knöpfe genau gegenüber zu stellen.

Der am Manometer gefundene Druck wurde immer auf den mittleren Barometerstand von 76 cm reducirt. Die Ruhelage des Electrometers veränderte sich bei unifilarer Aufhängung der Nadel an einem Silberdraht höchstens um 1 Proc. der Ablesung q ; selbst bei den grössten Ausschlägen wurde aber die Ruhelage gewöhnlich um viel weniger geändert. Anders war es bei der von mir anfangs benutzten bifilaren Aufhängung mit Seidenfäden. Dabei veränderte sich die Ruhelage oft um mehr als 18 Proc. Es ist daher die unifilarer Aufhängung am Silberdraht unbedingt vorzuziehen.¹⁾

Aus der Potentialdifferenz P erhält man die electrische

1) Paschen, l. c. p. 5.

Kraft des electrischen Feldes, wenn man den Quotienten P/a bildet, wo a den Abstand der Flächen in Centimetern bedeutet. Die electrische Kraft wird am besten als Maass für den Widerstand gegen die Funkenentladung genommen, wie es Quincke, Macfarlane und Liebig gethan haben. Bei meinen Beobachtungen war $a = 0,10$ cm, die electrische Kraft also das Zehnfache der gemessenen Potentialdifferenz.

§ 3. Für die verschiedenen Gase ergaben sich mir im Mittel schliesslich die folgenden Zahlen.

Wasserstoff.

Druck in Atmosphären	$P/a =$ elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	126 ¹⁾
1,61	166
2,08	197
4,19	333
4,98	391
6,21	464
6,68	496
7,12	526
8,95	640

Stickstoff.

Druck in Atmosphären	$P/a =$ elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	168
1,72	254
2,15	309
2,73	383
3,16	438
3,77	504
4,50	594

Sauerstoff.

Druck in Atmosphären	$P/a =$ elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	135
1,81	218
2,52	291
3,49	390
4,26	455
5,01	528

Atmosphärische Luft.

Druck in Atmosphären	$P/a =$ elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	144 ¹⁾
1,59	214
2,82	339
3,41	402
3,97	461
4,63	483

Kohlensäure.

Druck in Atmosphären	$P/a =$ elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	173 ¹⁾
1,67	242
2,92	373
3,60	444
4,09	493
4,53	538
4,80	562

Diese Resultate habe ich graphisch in Fig. 9 dargestellt, wo die Ordinaten den Druck in Atmosphären, die

1) Liebig l. c. p. 111: fand für 0,1em Schlagweite und Atmosphärendruck bei Luft: 150, Kohlensäure: 178, Wasserstoff: 180; denen die von mir gefundenen Zahlen 144, 173 und 126 C.-G.-S. entsprechen.

Abscissen die electrische Kraft in C.-G.-S.-Einheiten bedeuten. Dazu ist noch zu bemerken, dass die ersten Beobachtungen einer Beobachtungsreihe, nachdem frisches Gas in den Funkenapparat gepumpt war, nicht benutzt werden konnten¹⁾, weil sie viel niedrigeres Potential ergaben, als alle folgenden.

So erfolgte z. B. unter ca. $4\frac{1}{2}$ Atmosphärendruck im Stickstoff der erste Funken bei 25 C.-G.-S. Potentialdifferenz, der zweite bei 54 C.-G.-S., und erst der dritte gab den erwarteten Werth von 62 C.-G.-S. Dies trat um so stärker hervor, je höher der Druck war, unter dem sich das Gas befand. Es geschah bei jedem Gas und jedesmal, wenn frisches Gas eingeführt worden war, einerlei, ob dabei die Knöpfe frisch geputzt waren oder auch ganz unberührt blieben. Die Hauptursache kann also nicht an der Oberfläche der Knöpfe, sondern muss im Gase liegen. Ich vermuthe, dass die Gaschicht der Funkenstrecke (und die Oberfläche der Electroden) durch die ersten Entladungen von leitendem Staub befreit wird. Dafür spricht besonders die Steigerung der Erscheinung mit hohem Druck, wo mehr Staub in der Raumtheit zusammengedrängt ist.

Die Curven, welche den Verlauf der electrischen Druckkräfte darstellen, sind ganz auffallend gerade Linien.²⁾ Es folgt daher eine Proportionalität zwischen Druck und Widerstand gegen disruptive Entladung, wenigstens von 1 bis zu 5 Atmosphären bei Sauerstoff, Stickstoff, Luft und Kohlensäure, bis zu 9 Atmosphären bei Wasserstoff.

Nennt man y die electrische Kraft, welche einem Druck von x Atmosphären entspricht, so ist für die betreffenden Gase:

$$(3) \quad y = Ax + B,$$

und zwar fand sich für:

Wasserstoff	$y = 65,09$	$x + 62$
Sauerstoff	$y = 96,0$	$x + 44$
Luft	$y = 107,0$	$x + 39$
Stickstoff	$y = 120,8$	$x + 50$
Kohlensäure	$y = 102,2$	$x + 72$

Die Constante A gibt die Zunahme des Gasdruckes um

1) Paschen, l. c. p. 18 u. 20.

2) Paschen, l. c. p. 30.

1 Atmosphäre und charakterisiert den Widerstand des betreffenden Gases gegen die disruptive Entladung. Für einfache Gase ist sie, wie die folgende Tabelle zeigt, nahezu umgekehrt proportional der mittleren Weglänge des Gasmoleküls.

Gas	$A = \frac{P}{a \cdot D}$	Weglänge $L^1)$	Product: $\frac{P}{a \cdot D} \cdot L$
Wasserstoff . .	65	$186 \cdot 10^{-7}$	$12,09 \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff . .	96	106	10,17
Luft	107	100	10,70
Stickstoff . .	121	99	11,98
Kohlensäure . .	102	68	6,94
			$= \frac{1}{2} \cdot 13,88$

Für Kohlensäure ist das Product aus Widerstand und mittlerer Weglänge etwas mehr als die Hälfte des Productes für die einfachen Gase. Es wäre möglich, dass eine electrolytische oder thermische Zersetzung der Kohlensäure das Verhalten dieses Gases modifiziert. — Eine ähnliche Beziehung hat Röntgen²⁾ für Entladungen zwischen Spitze und Platte bei einfachen und zusammengesetzten Gasen für Druckkräfte kleiner als eine Atmosphäre gefunden; auch bei Kohlensäure.

Die Constante B repräsentiert den Widerstand des betreffenden Gases für unendlich kleinen Gasdruck, wenn nämlich eine Extrapolation zulässig, oder es erlaubt wäre, anzunehmen, dass die Entladungen bei sehr kleinen Gasdrucken dasselbe Gesetz befolgen, wie bei gewöhnlichen oder höheren Drucken. Dass die Schlagweiten bei sehr kleinen Druckkräften sich in sehr complicirter Weise mit der Gasdichte ändern, ist seit den Untersuchungen von Hittorf³⁾ u. a. bekannt. Vielleicht hängt B von den an den Metallflächen adsorbierten Gasschichten ab.

§ 4. Aus seinen Beobachtungen hat Paschen in folgender Weise vergleichbare Resultate herzustellen⁴⁾ gesucht.

1) Die Weglängen bei 1 Atmosphäre und 20° C. nach Meyer, Kinet. Gastheorie p. 142. 152. 1877.

2) Röntgen, Gött. Nachr. 1878. p. 402.

3) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 1. u. 197 ff. 1869.

4) Paschen, l. c. p. 31.

Er nennt V_G die Potentialdifferenz, die in einem Gase G unter gegebenen Umständen (Druck, Schlagweite) einen Funken hervorruft, V_L diejenige in der Luft L unter denselben Umständen; dann gibt ihm der Quotient V_G/V_L ein Maass der „specifischen Festigkeit“ des Gases G verglichen mit der Luft. Ich habe diese sogenannten spezifischen Festigkeiten aus meinen Beobachtungen für verschiedene Druckkräfte berechnet.

Specifische Festigkeit V_G/V_L
(Schlagweite 0,1 cm).

Druck in Atmosphär.	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	0,87	0,95	1,20	1,16
2	0,76	0,93	1,10	1,15
3	0,72	0,92	1,05	1,15
4	0,69	0,92	1,03	1,14
5	0,68	0,91	1,02	1,14
Grenzwerth	0,61	0,90	0,96	1,13

Die spezifischen Festigkeiten der von mir untersuchten Gase nehmen also bei steigendem Druck ab und nähern sich ziemlich rasch bei höherem Druck der festen Grenze, welche für grosse x durch:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[\frac{A_G x + B_G}{A_L x + B_L} \right] = \frac{A_G}{A_L}$$

gegeben ist.

Die vergleichbaren Resultate meiner Beobachtungen sind mit denen der Beobachtungen¹⁾ von Baille, Liebig und Paschen in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Resultate der Beobachtungen von Liebig stimmen mit den meinigen vorzüglich überein.

	Baille	Paschen	Liebig	Wolf
Wasserstoff . . .	0,49	0,639	0,873	0,87
Kohlensäure . . .	1,67	1,05	1,20	1,20
Benutzter Radius der Electrodenflächen	1,5 cm	1,0 cm	9,76 cm	5,0 cm

1) Paschen, l. c. p. 32.

se *G*
einen
den-
z ein
chen
chen
dene

§ 5. Zum Schluss stelle ich meine Resultate zusammen:

1. Die electrische Kraft, welche die disruptive Entladung in verschiedenen Gasen zwischen Kugelflächen von 5 cm Radius und 0,1 cm Abstand herbeiführt, nimmt proportional dem Gasdruck zu: für Druckkräfte zwischen 1 und 9 Atmosphären.

2. Die Zunahme der electrischen Kraft für eine Zunahme des Druckes um 1 Atmosphäre ist für einfache Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und atmosphärische Luft) umgekehrt proportional der mittleren Weglänge der Gasmoleküle.

3. Bei Kohlensäure ist das Product aus der Zunahme der electrischen Kraft für 1 Atmosphäre Druckzunahme in die mittlere Weglänge erheblich kleiner (nahezu die Hälfte) als bei einfachen Gasen.

4. Es bedarf einer oder einiger weniger Entladungen, bis die Widerstandsfähigkeit von einem Gase erreicht ist, und die Widerstandsfähigkeit ist anfangs um so geringer im Vergleich mit den späteren Entladungen, unter je höherem Druck das Gas steht.

Heidelberg, Phys. Inst., März 1889.

**V. Ueber die Electricitätserregung
beim Contact verdünnter Gase mit galvanisch
glühenden Drähten;
von Julius Elster und Hans Geitel.**

(Aus den Sitzungsberichten¹⁾ der Wiener Academie für die Annalen
bearbeitet von den Herren Verfassern.)

Die Experimentaluntersuchung, deren Resultate nebst einigen Bemerkungen theoretischer Art im Folgenden zusammengestellt werden, bildet die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, die, an das Studium der Flammenelectricität

1) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. 97. Abth. II. a. Oct. 1888.
p. 1175.

anknüpfend, in diesen Annalen veröffentlicht sind.¹⁾ Die Thatsache, dass ein glühender Körper sich selbst negativ, in die Nähe gebrachte Leiter positiv electrisirt, ist von uns unter mehrfach veränderten Versuchsbedingungen festgestellt worden. Für besonders bemerkenswerth glaubten wir anfangs halten zu müssen, dass die Erscheinung in gleicher Weise wie in Luft, in O, CO₂ und Leuchtgas auftrat. Eine spätere Fortsetzung der Versuche ergab indess, dass in H bei genügend hoher Temperatur der Sinn der Electrisirung der entgegengesetzte ist, ein einem in H weissglühenden Platindrahte gegenübergestellter Leiter ladet sich negativ. War somit die Erscheinung von der Natur des Gases abhängig, so konnte man vermuten, dass auch die Dichtigkeit desselben von Einfluss sein würde. Besonders wünschenswerth schien es uns, das Verhalten der Gase bei niedrigen Drucken festzustellen, da einerseits die Electricitätsübertragung in solchen Medien einfacherer Art als bei hohem Druck sein dürfte, andererseits uns ein Zusammenhang der von uns beobachteten Electricitätserregung mit den Erscheinungen nicht unwahrscheinlich war, die beim Durchgang eines Stromes durch ein Vacuum bei Verwendung glühender Electroden beobachtet worden sind. Auch die Zerstäubung glühender Metalldrähte, der vielleicht ein Einfluss auf die in Rede stehende electromotorische Kraft zuzuschreiben war, tritt im Vacuum in besonders deutlicher Weise auf. Zugleich hielten wir das an den Flammengasen längst bekannte eigenthümliche Verhalten der unipolaren Leitung, das nach unseren bisherigen Untersuchungen allgemein den durch Erhitzen in leitenden Zustand versetzten Gasen zuzukommen schien, einer näheren Erforschung auch bei niedrigen Drucken für werth. Durch einen von dem Elizabeth Thompson Science Fund, Boston, Mass. U. S. A. uns gewährten Zuschuss sind wir in den Stand gesetzt worden, in der angedeuteten Richtung selbst einige Ergänzungen zu liefern.

In Betreff der Einzelheiten der Versuchsanordnung und der verwendeten Apparate kann hier nur auf unsere ausführliche Darstellung in den Wiener Berichten verwiesen

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **16**. p. 193. 1882; **19**. p. 588. 1883; **22**. p. 123. 1884; **26**. p. 1. 1885; **31**. p. 109. 1887.

werden, doch mögen folgende Bemerkungen, betreffend die Methode, hier Platz finden.

Da es sich darum handelte, glühende Körper in Räumen unterzubringen, die vermittelst einer Quecksilberluftpumpe evakuiert werden konnten, so blieb von vornherein kein anderer Weg offen, als galvanisch glühende Drähte oder Kohlenfäden zu verwenden. Dieselben waren in cylindrische Glasrecipienten eingeschlossen, durch deren Wände mittelst eingeschmolzener Platindrähte die Zuleitung des zum Erhitzen verwandten Stromes (einer Säule von 1—4 Bunsen'schen Elementen) erfolgte. Im Inneren der Recipienten waren in verschiedenen Entfernungen vom glühenden Drahte die Electroden, meist aus Platinplatten bestehend, angebracht; von ihnen führten mit Glas überzogene Platindrähte nach aussen, durch welche die Zuleitung zu einem Thomson'schen Quadrantelectrometer bewerkstelligt wurde. Letzteres diente somit dazu, um die auf den Electrodenplatten erregte freie electrische Spannung zu messen.

Ein mit der beschriebenen Methode unmittelbar verknüpfter Uebelstand liegt darin, dass von dem zum Glühen verwandten electricischen Strome ein gewisser Anteil freier Spannung durch das erhitze Gas zur Electrodenplatte übertritt. Dieser lässt sich indessen auf verschiedenem Wege eliminiren. So kann man (ein Verfahren, das wir bei unseren früheren Untersuchungen verwandten) zwei Messungen unmittelbar hintereinander bei entgegengesetzter Stromesrichtung vornehmen und den Einfluss des Stromes durch Bildung des arithmetischen Mittels der beiden Ablesungen bestimmen. Zu dem gleichen Ziele gelangt man durch das arithmetische Mittel aus zwei Messungen, deren eine bei Ableitung der Eintrittsstelle des Glühstromes in den glühenden Draht, deren andere bei Ableitung der Austrittsstelle zur Erde erhalten wurde, während die Stromesrichtung unverändert blieb.

Während in den eben genannten Fällen der Uebertritt der freien Spannung des glühenden Drahtes keineswegs verhindert, sondern letztere nur nachträglich in Abzug gebracht wird, konnten wir denselben auch durch besondere Vorrichungen von vornherein ausschliessen. Dies geschieht durch

Verwendung eines glühenden Schleifendrahtes, d. h. eines in der Mitte umgeknickten und mit seinen beiden Theilen eng zusammengebogenen Drahtes, dessen Mitte zur Erde abgeleitet war. Durch Einschaltung von Zweigleitungen war es möglich, die entgegengesetzten Spannungen gegeneinander abzugleichen, sodass nach aussen hin derselbe wie ein un-electrischer Körper wirkte. Eine fernere Methode beruhte darauf, dass der Glühstrom durch eine wippenartige Vorrichtung periodisch unterbrochen und geschlossen wurde, während in denselben Zeitintervallen, d. h. so lange der Draht überhaupt nicht vom Strom durchflossen war, sondern nur noch infolge des kurz vorhergegangenen Stromesschlusses nachglühte, die Electrodenplatte mit dem Electrometer communicirte. — Die hier kurz skizzirten Methoden erweisen sich im allgemeinen alle als brauchbar, es konnte allerdings unter gewissen Umständen (z. B. durch die Forderung einer constanten Richtung des Glühstromes, oder die Nothwendigkeit, während einer Versuchsreihe Widerstände in den Kreis des Glühstromes einzuschalten) eine der beiden erstgenannten sich als unverwendbar erweisen. Die Recipienten waren so vorgerichtet, dass wir sie leicht zwischen den Schenkeln eines Hufeisenelectromagnets anbringen konnten. So liessen sich auch die Veränderungen beobachten, welche das electrische Verhalten des Gases im magnetischen Felde erfährt.

Von verschiedenen Gasen untersuchten wir: Luft, O, H, Kohlenwasserstoffe, Wasser-, Schwefel-, Phosphor- und Quecksilberdampf, als glühende Körper wurden verwendet: Drähte von Platin, Palladium, Eisen, sowie Kohlenfäden. Auch die Oberflächen der Electroden änderten wir in verschiedener Weise ab.

Von den mancherlei Vorsichtsmaassregeln, von denen die Erzielung widerspruchsfreier Resultate abhängt, möge nur erwähnt werden das Ausschliessen aller gefetteten Hähne und Schliffstücke an der verwendeten Pumpe und am Recipienten, die in ganz hervorragender Weise das electrische Verhalten der eingeschlossenen Gase beeinflussen.

Die erhaltenen Resultate lassen sich im wesentlichen in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Unsere früheren Ergebnisse, betreffend die positive-

Electrisirung der Luft und des O an einem glühenden Körper (Platindraht) sind bis zu sehr niedrigen Drucken bestätigt worden. Sauerstoff wirkte am stärksten erregend. Auch Wasserdampf, Schwefel- und Phosphordampf zeigten sich in gleichem Sinne wie Luft, allerdings schwächer wirksam.

2) Eine deutliche Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Druck war nicht zu erkennen, dagegen ist die Temperatur von Einfluss. Ein Maximum scheint für Luft und O bei Gelbglut zu liegen.

3) Bei ununterbrochenem Glühen eines Pt-Drahtes in O und Luft verschwindet ein Theil des Gases unter Bildung eines Befluges von Platinoxyd auf den Glaswänden des Recipienten.

4) In H ist die electromotorische Kraft negativ und wächst stetig mit steigender Temperatur.

5) Auch bei lang anhaltendem Glühen (besonders bei Verwendung dünner Drähte) tritt im hohen Vacuum von selbst allmählich negative Erregung auf. Sehr schnell und kräftig zeigt sich dieselbe beim Vorhandensein von Fett im Apparate.

6) Dicke Drähte (0.4—0.3 mm) zeigen selbst bei tagelangem Glühen nach Einführung reiner Gase keine wesentliche Verschiedenheit der electromotorischen Kraft von den anfangs beobachteten Werthen. Bei Verwendung dünner Drähte beobachtet man nach anhaltendem Glühen öfter eine Abnahme der electromotorischen Kraft; dabei werden sie brüchig und verändern ihren Widerstand.

7) Ein Zusammenhang der Zerstäubung des glühenden Drahtes mit dem Auftreten der electromotorischen Kraft war nicht zu constatiren. Es treten bei genügend hohen Temperaturen stets Metall-, resp. Metalloxydbeflüge an den Glaswänden der Recipienten auf, und zwar häufig mit so grosser Schnelligkeit, dass wir sie einer wirklichen Verdampfung zuschreiben zu müssen glauben.

8) Quecksilberdampf scheint an sich nicht electromotorisch zu wirken.

9) Palladium und Eisen wirken wie Platin.

10) Kohlenfäden erregten die gegenüberstehende Elektrode stets negativ; doch gaben sie beim Erhitzen Gase aus, deren Natur nicht zu controliren war.

11) Die Natur der Electrode ist von keinem wesentlichen Einfluss.

12) Im magnetischen Felde nimmt im allgemeinen die positive Electrisirung zu, die negative ab.

13) Der Magnet wirkt in Wasserstoffatmosphäre auf die von dem glühenden Drahte sich abzweigenden, das Gas durchfliessenden Partialströme richtend ein. Denkt man sich den vom Strome durchflossenen Draht als biegsamen Leiter, der unter dem Einflusse des Magnets sich in Bogenform einstellen würde, so ist in H eine Electrode, die der convexen Seite gegenübersteht, negativ gegen eine der concaven Seite gegenüberstehende. Dies Verhalten ist dem Hall-schen Phänomen zu vergleichen.

14) Die Metallbeflüge an den Wänden der Recipienten zeigen bei Ablagerung im magnetischen Felde keine Orientirung nach den Polen.

15) In Betreff der unipolaren Leitung¹⁾ erhitzter verdünnter Gase erlangten wir die folgenden Resultate:

a) Die Leitungsfähigkeit der Gase nimmt zu und nähert sich zugleich mehr und mehr der normalen, je höher die Temperatur des glühenden Drahtes (resp. Kohlenfadens) steigt.

b) Je näher die Electrode dem glühenden Drahte (resp. Kohlenfaden) ist, um so leichter erfolgt die Ableitung. Bei äusserster Nähe und hoher Temperatur kann das Leitungsvermögen völlig normal erscheinen.

c) Im Sauerstoff ist das Leitungsvermögen ein negativ unipolares, bei nicht zu hohem Glühzustand wird positive Electricität durch das erhitzte Gas überhaupt nicht mehr entladen (bis ca. 400 Volt).

d) In Wasserstoff oder den Zersetzungsp producten von Fettämpfen und bei Verwendung von Kohlenfäden überhaupt ist das Leitungsvermögen positiv unipolar.²⁾

1) Unter normaler Leitungsfähigkeit eines Gases verstehen wir im Folgenden die Eigenschaft $+E$ und $-E$ in gleicher Weise zu entladen. Positiv, resp. negativ unipolar heisst die Leitungsfähigkeit, wenn $+E$, resp. $-E$ vorwiegend leicht entladen wird.

2) Hierher gehört die von Hittorf gefundene Thatsache, dass ein glühender Kohlenfaden ein negativ electrisches Goldblättchenpaar im Vacuum nicht entladet. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 137. 1884.

e) Selbst in sehr hohem Vacuum (Druck $< 0,02$ mm) kann sich noch starkes unipolares Verhalten zeigen:

1) Wenn bei naher Electrode Rothglüht nicht überschritten wird; 2) wenn die Electrode genügend von dem glühenden Körper entfernt ist; 3) wenn bei hohem Glühzustande zwischen dem glühenden Drahte, resp. Kohlenfäden und der Luftelektrode ein kleiner zur Erde abgeleiteter Metallschirm angebracht wird.

f) Im magnetischen Felde findet sich im allgemeinen ein sehr deutlich ausgeprägtes, negativ unipolares Leitungsvermögen, namentlich in O und Luft, vor, auch in H kann sich solches einstellen, doch sind hier die Beobachtungen je nach Stellung und Polarität des Magnets verschieden; eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse hoffen wir auf einem anderen Wege durchführen zu können.

Es mögen nun noch einige theoretische Bemerkungen gestattet sein.

Das im Vorhergehenden zusammengestellte Beobachtungsmaterial sollte zur näheren Erforschung derjenigen Vorgänge dienen, welche veranlassen, dass isolirte Leiter sich in der Nähe glühender Körper, von denen sie durch Gaschichten von veränderlicher Dichtigkeit getrennt sind, elektrisiert zeigen. Hierbei sind offenbar zwei Punkte zu trennen, nämlich: 1. die electromotorische Kraft, durch welche überhaupt freie Spannung erzeugt wird, und 2. die Uebertragung derselben durch das erhitze Gas auf die Electrode. Die Erforschung der unter 1. angeführten Thatsachen möchten wir als das Eigenthümliche unserer Untersuchung in Anspruch nehmen, was Punkt 2. anbetrifft, die Electricitätsleitung der Gase, so werden wir uns in dieser fundamentalen Frage auf zahlreiche Beobachtungen anderer Physiker be rufen können, durch welche dieselbe, wie es scheint, ihrer Lösung wesentlich näher gerückt ist.

Was zunächst jene beim Contact von Gasen und glühenden Körpern auftretende electromotorische Kraft betrifft, so hatten wir nachgewiesen, dass die Electrisirung von Leitern in der Nähe glühender Körper¹⁾ als durch das erhitze

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 19. p. 595. 1883.

Ann. d. Phys. u. Chemie. N. F. XXXVII.

Gas vermittelte anzusehen war, in der Art, dass wir das Gas selbst als electrisirt, genauer ausgedrückt, mit electrisirten Partikelchen durchsetzt erkannten.

Solche in der Umgebung eines glühenden Körpers befindliche Gasmassen, durchmischt mit electricischen Theilchen, erwiesen sich als ungleichartige Leiter für die beiden entgegengesetzten Electricitäten, im positiven Gase wird negative, im negativen positive Electricität vorwiegend leicht entladen. Die hierauf gegründete Theorie der unipolaren Leitung heißer Gase¹⁾ war die schon von Herwig²⁾ als allein rationell geforderte. Zugleich schien uns die Möglichkeit gegeben, der Frage nach dem Ursprung der Flammenelectricität näher zu treten. Die Thatsache, dass ein in eine zur Erde abgeleitete Flamme eingesenkter glühender Metalldraht sich negativ lud, ergab sich von selbst als Abänderung unseres Fundamentalversuches, ebenso, dass eine nicht glühende Electrode im Flammensaume gegen eine glühende im Flammeninneren sich positiv verhielt.

Um die electriche Erregung der Flamme verständlich zu machen, auch für den Fall, dass ein glühender Körper nicht in dieselbe eingeführt war, griffen wir zu der Hypothese, dass wir in jeder Flamme glühende Partikelchen annahmen, die in Contact mit den Flammengasen sich negativ electrisiren.³⁾ Die Flamme musste demnach nach aussen wie ein glühender fester Körper wirken, im Inneren aber, wie es die Thatsachen fordern, positiv-unipolare Leitungsvermögen zeigen. Welcher Art jene in der Flamme suspendirten Partikelchen waren, ob fest, flüssig (vielleicht auch gasförmig), darüber trafen wir eine Entscheidung nicht.

Der Gedanke, dass in der Umgebung glühender Körper suspendirte Partikelchen fester oder flüssiger Natur den electricischen Zustand eines Gases bestimmen können, gewann Grundlage durch die Arbeiten von Nahrwold⁴⁾ und eine Beobachtung von Lodge⁵⁾, indem ersterer eine statische

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **24**. p. 1. 1885.

2) Herwig, Wied. Ann. **1**. p. 517. 1877.

3) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **19**. p. 616. 1883.

4) Nahrwold, Wied. Ann. **31**. p. 448. 1887.

5) Lodge, Nature. **31**. p. 268. 1885.

Ladung eines staubfreien Gases als kaum wahrscheinlich nachwies, während der letztere die Thatsache hervorhob, dass die Umgebung glühender Körper sich von selbst mit — wahrscheinlich vom glühenden Körper abgeschleuderten — Partikelchen anfüllte, die als Condensationskerne bei der Verdichtung des Wasserdampfes fungiren konnten. Hierzu kam unsere eigene Beobachtung, dass eine Zerstäubung der als glühende Körper dienenden Platindrähte allemal bei positiver Erregung der Electroden auftrat, während sie in Wasserstoff von gewöhnlicher Dichte bei negativer Erregung ausblieb.

Die Resultate der hier vorgelegten Untersuchung scheinen uns aber in keiner Weise die Annahme zu unterstützen, dass den von dem glühenden Drahte abgeschleuderten festen Partikelchen ein wesentlich bestimmender Einfluss auf die beobachtete electromotorische Kraft zuzuschreiben ist. Die Natur des Gases und die Oberfläche des glühenden Drahtes, nicht das Auftreten metallischer Beflüge, sind die Factoren, von denen die electromotorische Kraft abhängt; auch die Versuche im magnetischen Felde, bei denen eine Einwirkung des Magnetismus auf die electromotorische Kraft hervortrat, dagegen eine solche auf die Metallbeflüge nicht nachweisbar war, deuten darauf hin, dass die Theilchen des Gases selbst, nicht secundär in dasselbe eindringende fremde Körperchen, durch den Glühprocess electrisch activ werden.

Wir haben deshalb kein Bedenken getragen, die Vorstellung von solchen, zwischen Electrode und glühendem Drahte sich bewegenden, dem Gase nicht angehörenden leitenden Theilchen als für die Auffassung der Gesammterscheinung mindestens unwesentlich zu verwerfen.¹⁾ Dagegen weisen die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der Electricitätsleitung in Gasen mit grosser Uebereinstimmung auf eine Auffassung hin, die, soweit uns bekannt, in

1) Wir bemerken, dass wir uns hiermit keineswegs im Gegensatz zu Nahrwold's Ansicht befinden. Derselbe hält eine dauernde statische Ladung der Gase nur durch Vermittelung solcher Partikelchen für möglich, während die von uns beobachtete Electrisirung mit dem Glühen des Drahtes beginnt und mit dem Erlöschen verschwindet, also überhaupt nicht als statische Ladung aufzufassen ist.

präciser Form zuerst von A. Schuster¹⁾ bekannt gemacht ist, es ist dies die Theorie von der electrolytischen Leitung der Gase.

Hiernach ist im gewöhnlichen Zustande ein Gasmolecul einer Electrisirung überhaupt nicht fähig, eine solche wird nur dann möglich, wenn entweder durch die Einwirkung electrischer Kräfte selbst, oder durch andere Einflüsse ein Zerfallen der Moleküle in Atome stattfindet. Diese Atome sind als Bestandtheile der Moleküle mit entgegengesetzten Electricitäten behaftet zu denken, ganz nach Art der Ionen der Electrolyte, und der Durchgang der Electricität der Gase vollzieht sich in derselben Weise, wie durch Electrolyte.

Es ist überraschend, wie unter diesem neuen Gesichtspunkte selbst solche Thatsachen sich einordnen, welche, wie die Beobachtung Lodge's, dass der glühende Platindraht das Gas seiner Umgebung mit Condensationskernen anfüllt, für die ausschliessliche Annahme fester Partikelchen zu sprechen scheinen. Bei seinen Versuchen an einem Dampfstrahl ist R. v. Helmholtz²⁾ auf ganz anderem Wege zu dem Resultate gekommen, dass auch das Vorhandensein freier Ionen in gleicher Weise wie die Existenz von Staubpartikelchen in der Luft die Condensation des Wasserdampfs befördert. So kann Lodge's Versuch auch dahin gedeutet werden, dass in der den glühenden Draht berührenden Luft eine Zerlegung der Gasmoleküle stattfindet.

Auch Giese³⁾ gelangte bei seinen Versuchen über die Leistungsfähigkeit der Flammengase zu analogen Vorstellungen.

R. v. Helmholtz⁴⁾ beobachtete ferner die Bläbung von Wurster'schem Papier, sowohl über einer Bunsenflamme, als auch in der Nähe eines glühenden Platindrahtes. Hiermit in Einklang steht die von uns gefundene Bildung von Platinoxyd an den Glaswänden der Recipienten, wenn dieselben einen glühenden Platindraht in Sauerstoff enthielten.

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **37**. p. 317. 1884.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32**. p. 14. 1887.

3) Giese, Wied. Ann. **17**. p. 570. 1882.

4) R. v. Helmholtz, l. c. p. 18.

unter gleichzeitiger Verminderung des Gasvolumens. Aus dem Auftreten solcher chemischen Verbindungen, die sich direct aus ihren Bestandtheilen schwierig herstellen lassen, in der Nähe der Electroden einer vom Strom durchflossenen evauirten Röhre, gelangte auch Dessau¹⁾ zu der Annahme von freien Ionen in dem Gase und fand darin eine Stütze der Schuster'schen Theorie.

War so die Existenz von Ionen in der Nähe eines glühenden Drahtes wahrscheinlich gemacht, so lag der Gedanke nahe, nach dem Vorgange von Schuster denselben die Hauptrolle auch bei der von uns beobachteten Electricitätserregung in Gasen zuzuweisen; zugleich bot sich die Aussicht, die letztere von diesem allgemeineren Gesichtspunkte aus mit den Erscheinungen in Verbindung zu bringen, die überhaupt den Durchgang der Electricität durch Gase begleiten.

Wir möchten die so gewonnene Anschauung — d. i. keine andere als die von Schuster vertretene, doch im Hinblick auf unsere Beobachtungen von uns ergänzte — in folgender Weise aussprechen:

„Ein Gas ist im gewöhnlichen Zustande ein vollkommener Isolator für electrische Potentialdifferenzen, die innerhalb einer gewissen, von der Dichtigkeit und vielleicht auch der Natur des Gases bedingten Grenze liegen.²⁾ Die Gasmoleküle bestehen aus Atomen von entgegengesetzter electrischer Polarität (Ionen).³⁾

Der Uebergang der Electricität von einem Moleküle zu einem anderen kann nur unter Austausch der Atome (Ionen) erfolgen.

Wenn ein Gas leiten soll, so müssen demnach seine Moleküle in Ionen zerspalten (dissociirt) werden. Dies kann entweder bei genügend hohen Potentialdifferenzen durch die electrischen Kräfte selbst geschehen und so die Strömung eingeleitet werden, oder die Dissociation wird durch beson-

1) Dessau, Wied. Ann. 29. p. 352. 1886.

2) Vgl. auch Luvini (Beibl. 11. p. 289. 1887) der experimentell zu demselben Resultate wie Nahrwold gelangt.

3) Vgl. auch Föppl, Wied. Ann. 34. p. 222. 1888), der in theoretischer Untersuchung diese Annahme als möglich erweist.

dere chemische oder physikalische Vorgänge bewirkt (chemische Processe, Erhitzung, Bestrahlung), wodurch dann der Electricität die zum Durchgange erforderlichen Vehikel geliefert werden.¹⁾

Infolge eingetretener Dissociationen kann ein Gas von positiven und negativen Ionen entweder gleichviel enthalten, oder die Ionen einer Art treten im Ueberschuss auf. Im ersten Falle ist das Gas normal, im zweiten unipolar leitend, und zwar wird diejenige Electricität vorwiegend entladen, deren Vorzeichen dem der im Ueberschuss vorhandenen Ionen entgegengesetzt ist.²⁾

Findet die Dissociation bei Berührung der Gasmoleküle mit einem erhitzen Leiter statt, so kann das eine der Ionen im Momente der Trennung den glühenden Körper berühren, und, sobald es frei geworden, seine Electricität an denselben abgeben. Das andere verlässt dann den glühenden Körper, behaftet mit der entgegengesetzten Electricität. Es ist nun im Stande, seine freie Spannung an einen beliebigen Leiter, den es trifft, abzugeben, sei es direct oder erst nachdem es durch Zusammenstoss mit einem anderen Molekül in dieses eingetreten ist und den gleichnamig electricischen Bestandtheil verdrängt hat, welcher letztere alsdann die Rolle des ersten übernimmt. Nach einer Reihe von Zusammenstössen werden sich die getrennten Ionen wieder vereinigen an Stellen, die dem Herde der Dissociation fern liegen, resp. sie werden ungesättigte Verbindungen oder chemische Vereinigungen mit Molekülen anderer Art, mit denen sie zusammentreffen, bilden. Es liegt in der Natur des glühenden Körpers sowie der berührenden Gasmoleküle begründet, ob der positive oder negative Bestandtheil des Moleküles im Momente der Spaltung entladen wird, d. h. die Frage nach dem Vorzeichen der Electrisirung der Gase durch glühende Körper kann nur das Experiment entscheiden.

Ist demnach das Gas durch den Glühprocess mit electricischen Ionen positiver oder negativer Art durchsetzt, so

1) Vgl. in Betreff der Electricitätsleitung durch erhitzte Gase: Hittorf, Wied. Ann. **21**. p. 133. 1884; Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) **39**. p. 355. 1883; Blondlot, Beibl. **11**. p. 474. 1887.

2) Vgl. unsere Mittheilung, Wied. Ann. **31**. 126. 1887.

wird sein Leitungsvermögen sich als negativ oder positiv unipolar herausstellen müssen. Liegt die Dissociationstemperatur des Gases relativ niedrig, so kann die Erhitzung auch in der weiteren Umgebung des glühenden Körpers über dieselbe steigen, ein Zerfallen der Moleküle demnach im freien Gasraum erfolgen. Da in diesem Falle keines der beiden Ionen eines Moleküls entladen wird, so enthält jetzt das Gas positiv und negativ geladene Atome zugleich, die Electrisirung der Electrode nimmt ab, die Leitungsfähigkeit des Gases nähert sich der normalen. Bewegung des Gases bringt mehr Moleküle in directen Contact mit dem glühenden Körper und vermindert die Temperatur der Umgebung, sie wirkt also verstärkend auf die Electrisirung.

Ebenso werden grosse Oberflächen bei gleicher Temperatur kräftiger erregend wirken, als kleine.“

Diese im Vorigen gegebene Theorie erklärt das Auftreten freier Electricität in dem den glühenden Körper berührenden Gase, gibt Rechenschaft von dem Bestehen der unipolaren Leitung, begründet die Abnahme der Electrisirung mit sehr hoch steigender Temperatur in Sauerstoff und Luft, sowie die Zunahme beim Anblasen des glühenden Körpers.¹⁾ Eine Abnahme der electrischen Erregung mit steigender Temperatur haben wir in Wasserstoff allerdings nicht nachweisen können. Dieser Umstand weist wohl auf eine höher liegende Dissociationstemperatur des Wasserstoffs hin.

Sehr bemerkenswerth scheint das Verhalten des Quecksilberdampfes. Wenn derselbe nämlich, wie die Versuche vermuten lassen, nicht electromotorisch wirkt, so liegt darin eine Bestätigung der Theorie; die einatomigen Moleküle des Quecksilberdampfes sind einer Spaltung in electrisch polarisierte Ionen nicht fähig.²⁾

Das Erscheinen negativer Werthe der electromotorischen Kraft in hoch evakuirten Räumen und bei höheren Glühzuständen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 31. p. 124. 1887.

2) Einen ähnlichen Schluss zog Schuster aus der Form der electrischen Entladung in Hg-Dampf. A. Schuster, I. c. p. 19.

nach Verbrauch des Sauerstoffs (Oxydation der Platindämpfe) die von den Glaswänden des Recipienten verdampfenden Feuchtigkeitsreste durch den hellglühenden Draht zersetzt werden, und damit freier Wasserstoff in denselben gelangt. Auch der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des glühenden Drahtes auf die electromotorische Kraft widerspricht der Theorie nicht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass infolge der fortgesetzten Dissociation an seiner Oberfläche der glühende Draht Veränderungen erfährt, die sich auch noch auf andere Weise als durch Herabsinken der electromotorischen Kraft, nämlich durch Brüchigwerden, äussern.

Wie die oben entwickelte Anschauung auch mit dem Verhalten des erhitzten Gases im magnetischen Felde in Einklang zu bringen ist, kann aus der ausführlichen Darstellung in den Wiener Berichten ersehen werden.

Die hier zu Grunde gelegte Theorie ist vielleicht geeignet, Aufschluss über einige Erscheinungen zu geben, die den von uns beobachteten verwandt sind, sowie auch Anregungen zu neuen Versuchen zu bieten.

Wir denken dabei an die von Hittorf¹⁾ und Goldstein²⁾ beobachtete Thatsache, dass bei Weissglut der Kathode elektrische Ströme durch ein Vacuum hindurchgehen, das sich ihnen gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur der Kathode absolut isolirend verhält. Ist das Vacuum hoch genug und nicht über Sauerstoff hergestellt, und werden insbesondere Kohlenfäden verwendet, so liefert das Ermüden derselben nach unseren Versuchen schon von selbst einen secundären Strom, der dem in dem Versuche verwandten primären gleichgerichtet ist.

Der Uebergang des letzteren wird also durch Vermittlung der Ionen mit erfolgen, die schon den ersten zu Stande brachten. Wäre die Anode glühend, so würde der durch das Glühen erzeugte secundäre Strom entgegengesetzt dem primären laufen, also eine Ausbildung desselben direct erschweren. Der Umstand, dass Goldstein³⁾ die Erschei-

1) Hittorf, l. c. p. 196.

2) Goldstein, Wied. Ann. 24. p. 88. 1885.

3) Goldstein, l. c. p. 91.

nung, die mit Kohlenfäden ausnahmslos sich zeigte, nicht so sicher mit weissglühenden Platinelectroden hervorrufen konnte, scheint uns dafür zu sprechen, dass die von uns beobachtete electromotorische Kraft, die ja an Platin, besonders bei Gegenwart von O und Anwendung dicker Drähte, der an Kohlenfäden entgegengesetzt ist, wesentlichen Einfluss hat. Es würde sich geradezu empfehlen, in einem über reinem Sauerstoff hergestellten Vacuum, bei Ausschluss aller Kittungen und gefetteten Hähne den Versuch an einem Platindraht von ca. 0,3 mm Dicke zu wiederholen. Wir glauben, das Ergebniss als wahrscheinlich hinstellen zu können, dass hier ein Glühen der Anode den Primärstrom fördern würde.

Zusatz. Sollte, wie es nach dem Vorhergehenden nicht unwahrscheinlich ist, die Schuster'sche Dissociationshypothese sich geeignet erweisen, das electrische Verhalten von mit glühenden Körpern in Berührung befindlichen Gasen vollständig zu erklären, so würde auf dem Boden derselben auch eine Darstellung der hiermit so eng verwandten Erscheinungen der Flammenelectricität zu versuchen sein. Dabei ist in Erwägung zu ziehen, dass, während der Contact von Gasen an glühenden Körpern die Dissociation der ersten erst hervorruft, die Flammengase infolge ihrer hohen Eigentemperatur wie der in ihnen sich abspielenden chemischen Processe schon an sich einer fortwährenden Dissociation unterworfen sein können. Vielleicht gelingt es, in Verfolgung der hier angedeuteten Auffassung, die mit der von Giese (l. c.) vertretenen verwandt ist, das electrische Verhalten der Flammen auch für den besonders schwierigen Fall, dass ein glühender Körper in derselben nicht vorhanden ist, befriedigend zu erklären, ohne Heranziehung unserer Hypothese von in der Flamme suspendirten glühenden Partikelen, deren Existenz zwar nicht unwahrscheinlich, aber auch nicht erwiesen ist.

Wolfenbüttel, im März 1889.

VI. Ueber eine Methode zur absoluten Messung hoher Potentiale; von K. Waitz.

Ladet man einen Leiter der Electricität zu einem gewissen Potential, so entsteht an jedem Flächenelement des selben eine nach aussen gerichtete, von der Grösse des Potentials abhängige Kraft, die man für die Flächeneinheit als den electrostatischen Druck bezeichnet. Diesen Druck hat man bisher noch nicht zu bestimmen versucht, nur van Marum¹⁾ soll sein Vorhandensein durch die Erfahrung constatirt haben, dass mit Wasserstoff gefüllte Ballons durch Electrisirung leichter werden. Gelingt es aber diese Grösse zu messen, so wird man dadurch im Stande sein das Potential des geladenen Körpers auf möglichst directe Weise zu bestimmen.

Ein solches Mittel scheinen Seifenblasen darzubieten, die etwa aus einem Röhrchen herausgeblasen werden, deren Capillardruck man beobachtet, und die man dann electrisirt. Die Electrisirung wirkt der Oberflächenspannung entgegen und die gemessene Druckänderung der Blase gibt das Maass für das Potential derselben. Da hierbei sehr schnell auftretende Druckdifferenzen gemessen werden, so fällt die Capillarconstante der angewandten Seifenlösung gänzlich aus der Betrachtung heraus, und eine Aenderung derselben mit der Zeit oder Temperatur wird ohne Einfluss sein.

Führt man die angedeutete Methode aber etwa in der Art aus, dass man z. B. die Seifenblase an einem Metallröhren erzeugt, das als Zuleiter der Electricität dient, oder dass man die an einem Glasröhren hängende Blase durch einen möglichst feinen Draht electrisirt, so wird die ursprüngliche Kugelgestalt der Blase sich durch die Electrisirung stark verändern. Das Röhren oder der Draht stösst die Blase ab, diese verlängert sich, und man wäre genöthigt, um den gesuchten electrostatischen Druck zu finden, der aus der Dichtigkeit σ der Electricität nach der Gleichung:

$$p = 2\pi\sigma^2$$

sich ergibt, diese Dichtigkeit auf den einzelnen Flächen-

1) Mascart u. Joubert, *Leçons sur l'électricité*. 1. p. 35.

elementen der unregelmässig gestalteten Blase zu berechnen. Eine Aufgabe, die nur für die einfachsten Formen der Blase lösbar wäre, also unsere Methode unausführbar machte. Es ist demnach vor allem erforderlich, ein Mittel zu finden, durch das die Deformation der Blase bei der Electrisirung ganz vermieden oder doch so klein gemacht wird, dass man sie vernachlässigen kann.

Folgender einfache Kunstgriff führt zu dem gewünschten Ziele. Die Seifenblase wurde nicht als Vollkugel, sondern als Halbkugel erzeugt, und zwar als unterer Theil einer Kugel, deren oberer durch eine hohle Messinghalbkugel gebildet wurde. An diese war an einem Loch auf ihrer Kuppe als Stiel das vertical nach oben gehende Metallröhrenchen angelötet, durch das der Druck der Seifenblase übertragen wurde, und welches zugleich die Zuleitung der Electricität vermittelte. Hierdurch zeigte sich für grössere Blasen von 3 und 4 cm Durchmesser die Deformation bei der Electrisirung so gut wie vollständig vermieden; für Blasen von 2 cm Durchmesser machte sie sich erst bei Ladungen, die grösser als 8000 Volt waren, störend bemerklich, und endlich konnte man noch bei Blasen von weniger als 1 cm Durchmesser bis etwa 4000 Volt mit genügender Genauigkeit beobachten. Man wird also stets für Potentiale, die 8000 Volt überschreiten, Seifenblasen von mindestens 3 cm Durchmesser wählen müssen.

Aber noch aus folgendem Grunde sind für solche hohe Ladungen nur Blasen von grösseren Dimensionen anwendbar. Die Dichtigkeit der Electricität auf einer zum Potential V geladenen Kugel vom Radius r ist bekanntlich:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \frac{V}{r}.$$

folglich der electrostatische Druck:

$$(1) \quad p = \frac{1}{8\pi} \frac{V^2}{r^2}.$$

Der Capillardruck in einer Blase von demselben Radius hat aber bei Vernachlässigung der Dicke des Seifenhäutchens den Werth:

$$p = \frac{4\gamma}{r},$$

wo γ die Capillarconstante bedeutet.

Sobald diese beiden p nicht mehr beträchtlich verschiedene Werthe haben, platzt die Blase, d. h. sobald ungefähr:

$$V^2 = 32\gamma\pi r$$

wird.

Kleine Blasen werden demnach überhaupt nur bei relativ kleinen Ladungen bestehen bleiben. Es platzen z. B. Blasen von etwa 1, 2, resp. 3 und 4 cm Durchmesser ungefähr bei Ladungen von 10000, 14000, resp. 16 – 18000 Volt. Wollte man Potentiale von ca. 25000 Volt nach unserer Methode messen, so wären schon Blasen von ca. 6 cm Durchmesser, d. h. also so beträchtliche Dimensionen der Messinghalbkugel nötig, dass diese nicht mehr ganz leicht als vollkommene Halbkugeln anzufertigen sein würden, und man hätte somit etwa 20000 Volt als obere Grenze der bequemen Anwendbarkeit der Methode.

Für die unter 4000 Volt liegenden Ladungen wird man den kleinen Blasen den Vorzug geben, da sie nach Gleichung (1) mit geringer Änderung von V schon verhältnismässig grosse Änderungen von p zeigen. Mit ihnen wird man die untere Grenze der messbaren Potentialwerthe um so weiter herabsetzen können, je feiner man das Mittel wählt, um die Druckänderungen in der Blase zu bestimmen. Bei den angestellten Versuchen wurden der Bequemlichkeit und Einfachheit halber diese Druckunterschiede direct durch die Niveaudifferenzen einer verticalen Wassersäule gemessen, wobei Spannungen von 1200 Volt noch gut bestimmbar waren. Würde man statt Wasser eine leichtere Flüssigkeit oder statt der verticalen Flüssigkeitssäule eine gegen die Senkrechte geneigte, oder gar die Verschiebung eines Flüssigkeitsindex in einem horizontalen Capillarrohr wählen, so erhielte man eine sehr viel grössere Empfindlichkeit der Methode und könnte noch bedeutend kleinere Ladungen als die genannte messen. Freilich hätte das zuletzt angegebene Verfahren die Unbequemlichkeit, dass man das Volumen der durch den Index abgesperrten Luft kennen müsste.

Nach Gleichung (1) wird man aber nicht direct die beabsichtigten Messungen anstellen können, denn sie setzt voraus, dass die electrisirte Blase allein im Raume vorhanden ist und keinen Einfluss von äusseren Körpern erfährt. Es

ist deshalb nötig, die Blase mit einer Schutzhülle zu umgeben. Als solche wählt man der Einfachheit der Rechnung halber am besten eine hohle Metallkugel, die zur Erde abgeleitet, d. h. auf dem Potential Null erhalten wird. Ist ihr Radius R , so geht Gleichung (1) über in:

$$(2) \quad p = \frac{1}{8\pi} \frac{R^2}{(R-r)^2} \cdot \frac{V^2}{r^2},$$

und folglich:

$$(3) \quad V = r \frac{R-r}{R} \sqrt{8\pi p}.$$

Auch für Gleichung (2) gelten dieselben Erwägungen über die Grenzen der Beobachtungen wie für Gleichung (1), wenn man R so gross wählt, dass $R^2/(R-r)^2$ nicht allzusehr von Eins abweicht, was bei den angestellten Versuchen der Fall war.

Berechnet man p nach (2) für Werthe von V zwischen 10—15000 Volt, so erhält man Drucke, die einige Zehntel Millimeter Wasser betragen. Man sieht also, dass zur Messung derselben ein Mikroskop verwandt werden muss. Dieses liess sich mit Hülfe einer Wasserwaage genau horizontal und somit sein Ocularmikrometer, an dem abgelesen wurde, vertical stellen. Die benutzten Vergrösserungen waren 40, 70, 120 und 250fach, und der Werth eines Theilstrichs des Mikrometers betrug dabei 0,03166, 0,01305, 0,00852 und 0,00464 mm; es werden sich aber ohne Schwierigkeit noch stärkere Vergrösserungen anwenden lassen.

Zur Seifenlösung wurde Cocosnussölsodaseife verwandt, zu der etwa $\frac{1}{5}$ Volum Glycerin zugesetzt war. Die mit ihr gebildeten Blasen bestanden oft $\frac{1}{4}$ Stunde und länger, und die Lösung selbst hielt sich, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, sehr lange unverändert.

Der Apparat erhielt nach dem Obigen die folgende Form: die zur Erde abgeleitete Schutzhülle wurde gebildet durch zwei gleiche, hohle Kupferhälbkugeln, die mit ihren unter einem rechten Winkel nach aussen gebogenen Rändern aufeinander passten, und von denen die eine mit der Mündung abwärts frei aufgehängt war, während die andere von unten an sie herangeschoben werden konnte, sodass eine geschlossene Kupferkugel hergestellt wurde. Die Kuppe der

oberen Kupferhalbkugel durchsetzte ein Loch von 2 cm Durchmesser, durch das, gut mit Schellack isolirt, vertical das 1,5 mm dicke Metallrörchen ging, dessen innere Weite ca 1 mm war, und das die Messinghalbkugel mit der Seifenlamelle trug. Die Messinghalbkugel war sorgfältig centriert eingesetzt, sodass sie mit der an ihr hängenden Lamelle eine zu der äusseren Kupferhülle concentrische Kugel bildete. Von dem Metallrörchen führte ein kurzer Kautschukschlauch zu einem Dreiweghahn, der gestattete, die Messinghalbkugel, also die Seifenblase, mit einem Wassermanometer, d. h. einem engen Glasrörchen, das in ein weiteres Gefäss mit Wasser tauchte, oder der äusseren Luft zu verbinden. — Dass die Seifenlamelle die an ihrem unteren Rande zugeschärfe Messinghalbkugel genau zu einer Vollkugel ergänzte, controlirte man mit einem schwach vergrössernden Fernrörchen, das an Stelle eines Fadenkreuzes eine in Quadrate getheilte Glasplatte enthielt. Bequemer würde sich diese Controle durch eine leicht an der Schutzhülle anzubringende Marke anstellen lassen, aber auch diese ist immer, so lange sich die Capillarconstante der Seifenlösung nicht ändert, überflüssig, wenn man die Manometerröhre mit heißer, concentrirter Schwefelsäure gut gereinigt hat, sodass das Wasser sie vollständig benetzt, denn die Wasserkuppe des Manometers stellt sich in diesem Falle jedesmal bei gleichem Druck genau wieder auf denselben Strich des Ocularmikrometers ein. Zerplatzt also während einer Versuchsreihe eine Seifenblase, und will man eine zweite gleich grosse an der Messinghalbkugel erzeugen, so braucht man die Lamelle nur soweit aufzublasen, bis die Wasserkuppe wieder an dem alten Theilstrich des Mikrometers erscheint.

Zur Ausführung eines Versuches wurde an den unteren Rand der Messinghalbkugel eine Seifenlamelle gebracht, diese bis zu der durch die Messinghalbkugel vorgeschriebenen Grösse aufgeblasen, etwa anhängende Flüssigkeitstropfen von ihr mit Fliesspapier entfernt und die Verbindung mit dem Manometer hergestellt. Dann schloss man die Schutzhülle, indem ihre untere Hälfte an die obere herangeschoben wurde, und verband den electrischen Leiter, dessen Potential bestimmt werden sollte, mit dem Metall-

röhrchen. Die am Ocularmikrometer abgelesene, sofort erfolgende Verschiebung der Wasserkuppe gab den Druck p , aus dem mit Hülfe der vorher bestimmten Werthe von R und r nach Gleichung (3) V berechnet wurde.

R und besonders r waren sorgfältig mit dem Kathetometer und Sphärometer gemessen.

Benutzt wurden zwei verschiedene Schutzhüllen, welche 20,2, resp. 32,2 cm Durchmesser hatten. Beide waren keine vollkommenen Kugeln, und hauptsächlich die grössere entsprach dieser Gestalt so wenig, dass die mit ihr gewonnenen Resultate nicht angegeben werden sollen. Soweit eine Vergleichung möglich, weichen sie aber nicht mehr als zu erwarten von den Beobachtungen mit der kleineren Schutzhülle ab. Als innere Belegung (Messing-Seifenwasser-Kugel) unseres einen Condensator darstellenden Apparates dienten vier verschiedene Kugeln (Nr. 1 bis 4) mit den Radien:

$$\begin{aligned} \text{Nr. 1: } r_1 &= 4,70 \text{ mm} \\ \text{.. 2: } r_2 &= 10,15 \text{ ..} \\ \text{.. 3: } r_3 &= 15,09 \text{ ..} \\ \text{.. 4: } r_4 &= 21,20 \text{ ..} \end{aligned}$$

Prüfung der Methode.

Um über die Zuverlässigkeit der Methode einen Anhalt zu gewinnen, wurden die nach Gleichung (3) berechneten Potentiale mit den aus der Schlagweite am Funkenmikrometer folgenden Werthen verglichen. Zu dem Zwecke war der eine Pol einer Holtz'schen Maschine durch die innere Belegung einer Leydener Flasche mit der Seifenblase und einer Kugel des Funkenmikrometers (2 cm Durchmesser) verbunden, während die andere Mikrometerkugel wie die Schutzhülle, die äussere Belegung der Flasche und der zweite Pol der Maschine zur Erde abgeleitet waren. Die Maschine wurde so langsam gedreht, dass das Wasser im Manometer den Druckänderungen gut folgen konnte, und in dem Moment, wo der Funke übersprang, las man den Manometerstand, der sogleich wieder zurück schnellte, ab.

Die folgenden Tabellen geben vier Beobachtungsreihen, die direct hintereinander mit den Kugeln Nr. 1 bis 4 ange stellt wurden. Jede Reihe ist mit einer einzigen Blase

ausgeführt worden. Die Schutzhülle hatte den Radius $R = 10,1$ cm.

Kugel Nr. 4. $r_4 = 21,20$ mm.

Werth eines Ocularstrichs
= 0,00464 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	6,5	14,45
2 "	20	25,34
3 "	40,5	36,06
4 "	66	46,03
5 "	98	56,09

Kugel Nr. 2. $r_2 = 10,15$ mm.

Werth eines Ocularstrichs
= 0,00852 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	12	14,50
2 "	36,5	25,28
3 "	71,5	35,39
4 " *	118	45,46

Kugel Nr. 3. $r_3 = 15,09$ mm.

Werth eines Ocularstrichs
= 0,00852 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	6	14,41
2 "	19	25,65
3 "	37,5	36,08
4 "	61	45,95
5 "	90	55,82

Kugel Nr. 1. $r_1 = 4,70$ mm.

Werth eines Ocularstrichs
= 0,03166 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	12,5	14,00
2 "	38,5	24,57
3 "	75	34,29

Die Tabellen ergeben zwischen den Resultaten für die Kugeln Nr. 3 und 4 Abweichungen, die im Maximum wenig mehr als 1 Proc. betragen, während die kleinen Kugeln Nr. 1 und 2 besonders bei grösseren Schlagweiten beträchtlich geringere Potentialwerthe liefern, als die beiden grösseren, was seine Erklärung in den früheren Bemerkungen über die Deformation kleiner Blasen findet und zugleich die dortige Behauptung bestätigt, dass zur genauen Bestimmung hoher Potentiale relativ grosse Blasen nötig seien.

Vergleicht man mit den obigen Zahlen die Potentialwerthe, welche Baille¹⁾ für die entsprechenden Schlagweiten zwischen einer ebenen und einer schwach gekrümmten Platte, und die, welche Quincke²⁾ bei einem Funkenmikrometer mit Kugeln von ebenfalls 2 cm Durchmesser gefunden hat, so erhält man die folgende Uebersicht:

1) Baille, Compt. rend. 94. p. 39. 1882. Beibl. 6. p. 398.

2) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 568. 1883.

Schlag- weite mm	Potential in C.-G.-S.		
	Baille	Quincke	Mittel aus d. Zahlen für Kugel Nr. 3 u. 4
1	14,67	14,78	14,43
2	25,51	26,39	25,54
3	35,35	37,31	36,04
4	44,77	46,69	45,96
5	54,47	56,35	55,95

Die angegebene Methode liefert also durchweg Zahlen, die in guter Uebereinstimmung mit den von Baille und Quincke gefundenen sind.

Tübingen, Phys. Inst., März 1889.

VII. Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Aethylens; von K. Olszewski.

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der kais. Acad. der Wiss. zu Wien, II. Abth., vom 20. Jan. 1887; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Wenn ozonirter Sauerstoff einem hohen Drucke (125 Atmosphären) und der Temperatur des unter Atmosphärendruck verdampfenden Aethylens ($-102,5^{\circ}$) ausgesetzt wird, so erhält man, wie bereits Hauteuille und Chappuis gezeigt haben, Ozon als dunkelblaue Flüssigkeit, welche sich auch nach dem Aufheben des Druckes bei der genannten Temperatur kurze Zeit flüssig erhält. Schon aus den obigen Untersuchungen konnte man schliessen, dass die Siedetemperatur des Ozons nicht bedeutend unter der Siedetemperatur des Aethylens liege, und ich glaubte, das Ozon, dessen Siedetemperatur ich bestimmen wollte, durch Einleiten von ozonirtem Sauerstoff in ein bis -150° gekühltes Glasrörchen unter Atmosphärendruck verflüssigen zu können. Indessen zeigten mir einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche, dass eine Verflüssigung des Ozons durch Einleiten des mittelst des Siemens'schen Apparates ozonirten Sauerstoffes in eine durch flüssiges Aethylen bis -151° gekühlte Glasröhre nicht zu erzielen war. Der Grund liegt wohl sicherlich darin, dass die wenigen Pro-

cente des Ozons, welche der ozonirte Sauerstoff enthält, durch den Sauerstoff, dessen Siedetemperatur viel niedriger liegt, an der Verflüssigung gehindert werden.

Bei den folgenden Versuchen beschloss ich deshalb, eine niedrigere Temperatur anzuwenden, nämlich die Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs ($-181,4^{\circ}$). In der Sauerstoffverflüssigungsrohre meines Apparates¹⁾ wurde ein engeres Glasrörchen befestigt, in der äusseren Verflüssigungsrohre Sauerstoff unter Druck verflüssigt, hierauf von jedem Drucke entlastet und zugleich in das innere durch den nunmehr siedenden Sauerstoff gekühlte Röhrchen ozonirter Sauerstoff eingeleitet. Das Ozon verflüssigte sich dabei mit Leichtigkeit als eine dunkelblaue Flüssigkeit, während der Sauerstoff unverflüssigt durch die obere Oeffnung des Röhrchens entwich. Nach Verlauf einiger Minuten sammelte sich in dem Röhrchen ein Tröpfchen flüssigen Ozons, welcher auch dann in diesem Zustande verblieb, wenn der als Kältemittel dienende flüssige Sauerstoff vollständig verdampft war; nur musste alsdann das Einleiten des ozonirten Sauerstoffes in das Röhrchen aufgehalten werden, indem sonst das flüssige Ozon bei der erhöhten Temperatur durch den Strom des Sauerstoffes fortgerissen wurde. Nach dem Verdampfen des flüssigen Sauerstoffs behält das flüssige Ozon noch die Temperatur des den Apparat umgebenden Aethylens (-150°), und wiewohl diese Temperatur zur Verflüssigung des Ozons des ozonirten Sauerstoffs nicht ausreichte, reicht sie jedoch vollkommen aus, um bereits flüssiges Ozon in flüssigem Zustande zu erhalten. Will man die Menge des flüssigen Ozons vergrössern, so kann man in dem Apparate abermals Sauerstoff verflüssigen und denselben wieder als Kältemittel benutzen; diese Operation kann auch zum dritten mal wiederholt werden, wenn nur die Menge des flüssigen Aethylens dazu ausreicht. Wird dabei der in der Natterer'schen Flasche aufgespeicherte Sauerstoff in dem Grade verbraucht, dass das Manometer bereits einen Druck von nur 30 Atmosphären anzeigt, so muss die Flasche durch eine neue, Sauerstoff

1) K. Olszewski, Sitzungsber. der Acad. der Wiss. in Krakau 14. p. 181. 1885. Auch Wied. Ann. 31. p. 58. 1887.

unter etwa 50 Atmosphären enthaltende ersetzt werden. Die Menge des flüssigen Ozons ist auch bei gelungenem Verlauf des Experimentes nicht bedeutend und übersteigt in einem 2 mm weiten Röhrchen nicht die Höhe von 6 mm.

Das reine Ozon verbleibt bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs als dunkelblaue Flüssigkeit, welche in ganz dünnen Schichten durchsichtig erscheint, in etwas dickeren aber (2 mm) fast undurchsichtig wird. Der Versuch, dass flüssige Ozon durch Erniedrigung der Siedetemperatur des kühlenden Sauerstoffs mittelst Evakuiren zum Erstarren zu bringen, führte nicht zum erwünschten Resultate, schon aus dem Grunde, weil sich alsdann auch der Sauerstoff, beim stärkeren Evakuiren auch die Luft, in der offenen Ozonröhre verflüssigte und das Ozon durch diese Flüssigkeiten verunreinigt und stark verdünnt wurde.

Behufs Bestimmung der Siedetemperatur des Ozons wurde das Röhrchen mit dem flüssigen Ozon aus dem Apparate herausgenommen und in ein anderes Gefäß gestellt, welches flüssiges, durch Evakuiren bis etwa -140° erkaltetes Aethylen enthielt. Das Ozon erhielt sich dabei lange im flüssigen Zustande und begann erst dann zu verdampfen, wenn die Temperatur des Aethylens sich nahe bis auf seine Siedetemperatur gesteigert hatte. Die Temperatur des Aethylens, die mittelst eines Schwefelkohlenstoffthermometers bestimmt und im Augenblicke des beginnenden Verdampfens des Ozons abgelesen wurde, betrug -109° , welche -106° des Wasserstoffthermometers entsprechen. Der Siedepunkt des reinen Ozons liegt somit annähernd bei -106° .

Die Versuche mit flüssigem Ozon erheischen grosse Vorsicht wegen leichter Explodirbarkeit dieses Körpers. Kommt nämlich das flüssige Ozon mit Aethylengas in Contact, was bei der Anstellung obiger Versuche leicht möglich ist, so explodirt dasselbe trotz der niedrigen Temperatur äusserst heftig. Bei einem Versuche explodirte ein Tropfen flüssigen Ozons im Augenblicke des beginnenden Siedens, da ich eben die Temperatur des Aethylens ablesen wollte, mit solcher Heftigkeit, dass das dreifache Glasgefäß des Apparates vollständig zertrümmert und das Glas theilweise zu feinem Staub verwandelt wurde. Wird der Contact des Ozons mit den

brennbaren Gasen ausgeschlossen, so ist keine Explosion zu befürchten, denn das reine Ozon zersetzt sich weder bei seiner Siedetemperatur, noch bei der gewöhnlichen Zimmer-temperatur. Ein kleines Tröpfchen flüssigen Ozons, welches ich in einem Glasrörchen zugeschmolzen habe, verwandelt sich bei der gewöhnlichen Temperatur in ein bläuliches Gas, welches durch Eintauchen des Röhrchens in flüssiges Aethylen wieder als dunkelblaue Flüssigkeit erhalten werden kann.

Erstarrung des Aethylen.

Schon früher¹⁾ habe ich es versucht, flüssiges Aethylen durch Verdampfen im Vacuum zur Erstarrung zu bringen, ohne hierbei jedoch das erwünschte Resultat zu erzielen; durch Erniedrigung des Druckes bis 1 bis 2 mm Hg wurde zwar die Temperatur des Aethylen bis -162° herabgesetzt, dasselbe verblieb aber dabei noch flüssig und durchsichtig. Diese Versuche wiederholte ich jetzt unter Anwendung von flüssigem Sauerstoff als Kältemittel behufs Erzielung noch niedrigerer Temperaturen. Die Zusammenstellung des Apparates war dieselbe wie bei der Verflüssigung des Ozons. In das Glasrörchen, welches in den unter Druck verflüssigten Sauerstoff tauchte, wurde Aethylengas eingeleitet und nach Verflüssigung einiger Tropfen desselben der flüssige Sauerstoff von dem Drucke vollkommen befreit. Das Aethylen erstarrte nun bald bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs ($-181,4^{\circ}$) zu einer weissen, krystallinischen, etwas durchscheinenden Masse. Jetzt wurde der Hahn, durch welchen der Sauerstoff nach aussen entwich, geschlossen, wodurch der Druck und die Temperatur des Sauerstoffs allmählich stieg; in dem Augenblicke, in welchem das Manometer 3,4 Atmosphären anzeigte, fing das Aethylen an zu schmelzen. Nach meinen früheren Versuchen²⁾ entspricht dem obigen Drucke eine Temperatur des flüssigen Sauerstoffes von -169° , welche mithin als Schmelzpunkt des Aethylen zu betrachten ist.

1) K. Olszewski, Compt. rend. **101**. p. 238. 1885.

2) K. Olszewski, Compt. rend. **100**. p. 350. 1885.

VIII. Ueber die Wärmeerscheinungen bei der
Ausdehnung der Gase;
von Ladislaus Natanson.

1. In einer berühmten Abhandlung¹⁾ beschreibt Joule folgenden Versuch: „Ich brachte die Behälter (zwei kupferne Behälter von 136,5 und 134 Cubikzoll Inhalt) und das Verbindungsstück in besondere Calorimeter. In das erste Gefäss wurden 2828 Cubikzoll trockener Luft hineingepresst; das zweite war leer. Nachdem der Hahn geöffnet wurde, und Gleichgewicht sich hergestellt hatte, fand ich, dass 2,36° (F.) Kälte per Pfund Wasser in demjenigen Behälter erzeugt wurden, aus welchem Luft ausströmte, während 2,38° Wärme in dem anderen und 0,31° Wärme in dem Verbindungsstück erzeugt wurden.“

2. Die übliche Erklärung dieser Erscheinung dürfte man wohl kaum als eine vollständige gelten lassen. Richtig ist es ohne Zweifel, dass ein Gasstrom entsteht, dessen mechanische Energie dem im ersten Behälter zurückbleibenden Gase als Wärme entzogen wird; dadurch ist aber z. B. keineswegs genügend erklärt, weshalb eben den zurückbleibenden und nicht etwa den durchgehenden Gasmolekülen Energie entzogen wird. Eine einfache Erklärung dafür ergibt sich, wie ich hier zu beweisen beabsichtige, aus der kinetischen Gastheorie, wodurch die bekannte thermodynamische Theorie der obigen Erscheinung eine vielleicht unerwartete Ergänzung findet. Diese Erklärung ergibt sich aus dem Maxwell'schen Gesetze, wobei bemerkenswerth ist, dass das Wesen der Erscheinung durch die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten einzelner Moleküle bedingt ist, daher hier das Maxwell'sche Gesetz eine viel wichtigere Rolle spielt, als in manchen anderen Fragen der Gastheorie.

3. In einem Gefäss A , dessen Volumen V sein mag, seien N Moleküle enthalten, deren wahrscheinlichste Geschwindigkeit = α sei. Alsdann ist für:

1) Joule, Scientific papers. 1. p. 183. 1884.

$$(1) \quad \frac{2N}{a^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/a^2} \sin \theta \, dv \, d\theta$$

Moleküle die Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ und der von der Bewegungsrichtung mit einer festen Geraden im Raume eingeschlossene Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ enthalten. Solche Moleküle wollen wir kurzweg als „Moleküle (v, θ) “ bezeichnen. Wir setzen nun voraus, dass zur Zeit $t = 0$ ein unendlich kurzes Verbindungsrohr, dessen Querschnitt S heissen mag, zwischen dem Gefässe A und einem anderen, vollständig leeren, B , geöffnet wird. Während einer sehr kurzen Zeitperiode τ , die mit dem Augenblicke der Öffnung begonnen hat, trifft eine gewisse Anzahl Moleküle die Fläche S . Je grösser die Geschwindigkeit eines Moleküls, desto grösser ist für dasselbe die Wahrscheinlichkeit, während der Zeit τ die Fläche S zu erreichen. In das Gefäß B müssen somit vorzüglich die schnellsten Moleküle eindringen, während unter den in A zurückgebliebenen die langsameren jetzt häufiger als früher vorkommen werden. Diese Ueberlegung erklärt im wesentlichen die Temperaturerhöhung in B und die Temperaturerniedrigung in A .

Es kann leicht bewiesen werden, dass die Fläche S während der Zeit τ von:

$$(2) \quad \frac{S v \tau \cos \theta}{V} \frac{2N}{a^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/a^2} \sin \theta \, dv \, d\theta$$

Molekülen (v, θ) getroffen wird; die Gesammtzahl der während der Zeit τ durchgehenden Moleküle wird hieraus zu:

$$(3) \quad \frac{S \tau}{V} \frac{N \alpha}{2 V \pi}$$

berechnet. Daraus ergibt sich Folgendes. Dass sich zwischen den hindurchgehenden Molekülen ein willkürlich gewähltes mit einer Geschwindigkeit v bis $v + dv$ bewegen, und unter dem Winkel θ bis $\theta + d\theta$ die Fläche S erreichen wird, dafür besteht die Wahrscheinlichkeit:

$$(4) \quad \frac{4}{a^4} v^3 e^{-v^2/a^2} \sin \theta \cos \theta \, dv \, d\theta,$$

dass dagegen ein aus der Gasmasse herausgegriffenes Molekül

Geschwindigkeit und Richtungswinkel haben wird, die zwischen denselben Grenzen liegen, dafür besteht die Wahrscheinlichkeit:

$$(5) \quad \frac{2}{a^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/a^2} \sin \theta dv d\theta.$$

Solange die Geschwindigkeit eines Moleküls kleiner ist als $2a/V\pi$, wird es wahrscheinlicher sein, dasselbe in der Gasmasse, als unter den heraustretenden zu finden; das Umgekehrte gilt, wenn die Geschwindigkeit grösser ist, als $2a/V\pi$. Unter den heraustretenden Molekülen ist nicht mehr a , sondern $a\sqrt{3/2}$ ¹⁾ die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit; die mittlere Geschwindigkeit ist nicht mehr $2a/V\pi$; sie beträgt $3a\sqrt{\pi}/4$, ist also im Verhältnisse $3\pi/8$ grösser geworden.²⁾

Die Formeln (4) und (5) kann man zur Berechnung der Mittelwerthe des Geschwindigkeitsquadrates benutzen. Man findet:

- 1) Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrates der in A vor der Zeit der Oeffnung gewesenen Moleküle $\bar{v}^2 = \frac{2}{3}a^2$.
- 2) Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrates der durch S hindurchgehenden Moleküle $\bar{v}^2 = 2a^2$.

Die erste aus A heraustretende Gasschicht muss danach eine absolute Temperatur haben, die $\frac{4}{3}$ der absoluten Temperatur des anfänglich vorhandenen **Gases** beträgt. Nennen wir diese Maximaltemperatur T' und die anfängliche T_0 , so gilt die Gleichung $T' = \frac{4}{3}T_0$ unabhängig von der Natur des Gases, vom Drucke, von der Grösse der Oeffnung u. s. w.

Um nun den thatsächlichen Vorgang, welcher bei der Joule'schen Erscheinung stattfindet, zu erfassen, wollen wir uns den Uebergang von Molekülen aus dem ersten Gefäss in das zweite auf zweierlei Arten vollzogen denken. Der

1) Sie ist also der früheren Geschwindigkeit des mittleren Quadrates gleich.

2) In dieser Rechnung ist von den Zusammenstössen der Moleküle gänzlich abgesehen worden. Nach den bekannten allgemeinen Sätzen der Gastheorie ist dieses Verfahren durchaus gerechtfertigt; es kann aber auch den Zusammenstössen leicht Rechnung getragen werden, wozu die von O. E. Meyer angegebene Methode anzuwenden ist.

erste Fall bestehe darin, dass die Gefässer und deren Umgebung für Wärme vollkommen undurchdringlich sind; dies sei der adiabatische Vorgang. Ein zweiter Fall sei der, dass das Gas, die Gefässer und deren Umgebung vollkommene Leiter sind und mit unendlichen Wärmebehältern in Verbindung stehen, sodass jede Temperaturänderung im Gase augenblicklich verschwindet und die anfängliche Temperatur für immer erhalten bleibt. In diesem Falle heisse der Vorgang isothermisch. Erfolgt der Vorgang adiabatisch, so kann selbstverständlich in Calorimetern, die die Gefässer enthalten, kein Wärmeeffekt bemerkt werden; im Gase selbst finden dagegen Temperaturänderungen statt, die mit der Zeit variabel sind, und die wir später eingehend untersuchen werden. Erfolgt der Vorgang isothermisch, so ist die Temperatur des Gases in beiden Recipienten stets die anfängliche, dem ersten Calorimeter wird jedoch eine Wärmemenge entzogen und dem zweiten eine gleiche zugeführt, die sich aus der Anzahl der herübergetretenen Moleküle (Hälften der gesammten Zahl, wenn die Gefässer gleich sind) und dem Mittelwerthe $2\alpha^2$ des Quadrates ihrer Geschwindigkeiten berechnet. Denn in diesem Falle ist unsere vorige Rechnung auf jeden Augenblick der Erscheinung anwendbar.

Der wirkliche Vorgang bei der erwähnten Erscheinung muss zwischen diesen Extremen liegen. Da das Wärmeleitungsvermögen der Luft unbedeutend ist, so wird sich der Vorgang anfangs dem adiabatischen nähern; später aber wird er sich dem isothermischen anlehnern, indem die Wärmecapacität der Luftmenge gegen diejenige der Calorimeter unbedeutend ist. Ohne die Wärmeleitung des Gases, der Gefässer und der Calorimeter zu berücksichtigen, kann man also eine genaue Theorie der Joule'schen Erscheinung nicht entwickeln. Da nun dafür in dem Joule'schen Versuche die Anhaltspunkte fehlen, so wollen wir uns damit begnügen, Joule's Resultat mit der Gleichung $T' = \frac{1}{2}T_0$ zu vergleichen. Wäre der Vorgang streng isothermisch, so hätte Joule dieser Gleichung zufolge im Calorimeter eine Wärmetonung von $2,85^{\circ}$ F. beobachten sollen; in der That hat er $2,38^{\circ}$ F. beobachtet. Aus Joule's Beobachtung ergibt sich umgekehrt, dass die in das leere Gefäss übergetragene Wärmemenge,

auf die Luft allein concentrirt, dieselbe um $80,2^{\circ}$ C. erwärmt hätte. Die Gleichung $T' = \frac{2}{3} T_0$ würde 96° C. erfordern.

Wir wollen jetzt die Theorie der adiabatisch stattfindenden Joule'schen Erscheinung weiter zu entwickeln suchen.

4. Ein Gefäss, dessen Volumen gleich V ist, wird in dem Momente $t = 0$ mittelst einer Oeffnung S mit einem unendlich grossen Raume in Verbindung gesetzt, welcher leer war und auch später als leer betrachtet werden darf. Befinden sich zur Zeit t im Gefäss $N_{v,\theta}$ Moleküle (v, θ), wobei die feste Gerade auf S senkrecht und nach aussen errichtet sein soll, so muss, wie auch $N_{v,\theta}$ von v und θ abhängen mag, während der Zeit von t bis $t + dt$, die Anzahl $Sv \cos \theta N_{v,\theta} dt / V$ von Molekülen dieser Categorie das Gefäss verlassen. Danach haben wir:

$$(1) \quad \frac{Sv \cos \theta}{V} N_{v,\theta} dt = - dN_{v,\theta}$$

zu setzen, woraus sich:

$$(2) \quad N_{v,\theta} = N_{v,\theta}^0 \cdot e^{-Svt \cos \theta / V}$$

ergibt. $N_{v,\theta}^0$ bedeutet den Werth, den $N_{v,\theta}$ zur Zeit $t = 0$ hatte. Da damals das Maxwell'sche Gesetz herrschte, so ist:

$$(A) \quad N_{v,\theta} = \frac{2N^0}{\alpha^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta.$$

Hierin bedeutet N^0 die Gesammtzahl der vorhandenen Moleküle.

In der Gl. (1) ist stillschweigend angenommen worden, dass darin $\cos \theta$ positiv ist. Die Formel (A) betrifft somit die Moleküle, die sich augenblicklich zur Fläche S hinbewegen, also nur die Hälfte der gesammten Anzahl. Beachtet man indessen, dass die an S anlangenden Moleküle, anstatt von einer Wand zurückzuprallen und damit in die Categorie der von S sich entfernenden zu treten, das Gefäss vollständig verlassen, so kann man beweisen, dass für die zweite Hälfte folgendes Vertheilungsgesetz gilt:

$$(B) \quad \frac{2N^0}{\alpha^3 V \pi} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{+Svt \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta.$$

Man hat in (A) zwischen 0 und $\pi/2$, in (B) zwischen $\pi/2$ und π nach θ zu integriren. Anstatt dessen kann in dem weiter zu behandelnden Falle das Resultat der Integration in (A) mit 2 multipliziert werden.

Die Zahl der zur Zeit t im Gefässe gebliebenen Moleküle wird aus der Gleichung gefunden:

$$(3) \quad N = \frac{4 N^0}{\alpha^2 V \pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \, dv \, d\theta, \quad \text{d.h.}$$

$$(4) \quad N = \frac{2}{V \pi} N^0 e^{h^2} H, \quad \text{worin:}$$

$$(5) \quad h = \frac{S \alpha t}{V} \quad \text{und} \quad (6) \quad H = \int_h^{\infty} e^{-x^2} dx$$

gesetzt ist. Die Grösse h ist der Zeit t proportional und von der Dimension Null. Die Gl. (4) gibt also an, wie sich die Zahl der Moleküle im Gefässe mit der Zeit ändert. Um von diesem Gesetze ein Bild zu gewinnen, ist folgendes Beispiel berechnet worden. Das Volumen V sei gleich $1 \text{ l} = 1000 \text{ ccm}$. Es wird mit Luft bei 15° C . gefüllt; alsdann ist α nahe gleich $4 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$. Eine 1 qcm grosse Oeffnung wird den Molekülen in ein unendliches Vacuum geboten. Als dann fliesst das Gas in folgender Weise heraus:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \dots & N = N^0 \\ t = \frac{1}{200} \text{ Sec.} & \dots & N = 0,896 N^0 \\ t = \frac{1}{100} \text{ Sec.} & \dots & N = 0,809 N^0 \\ t = \frac{1}{50} \text{ Sec.} & \dots & N = 0,427 N^0 \end{array} \quad \begin{array}{lll} t = \frac{1}{10} \text{ Sec.} & \dots & N = 0,255 N^0 \\ t = \frac{1}{2} \text{ Sec.} & \dots & N = 0,056 N^0 \\ t = 1 \text{ Sec.} & \dots & N = 0,028 N^0 \\ t = \infty & \dots & N = 0. \end{array}$$

Wir wollen jetzt den Mittelwerth a des Geschwindigkeitsquadrates für die zur Zeit t zurückgebliebenen Moleküle zu bestimmen suchen. Es ist:

$$(7) \quad a = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \, dv \, d\theta}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \, dv \, d\theta},$$

woraus:

$$(8) \quad a = \alpha^2 \left[1 + \frac{(1 + 2h^2) e^{h^2} H - h}{2 e^{h^2} H} \right]$$

folgt. Für $t = 0$ liefert (8), wie zu erwarten war, $\frac{3}{2}\alpha^2$, für $t = \infty$ dagegen ergibt sich $a = \alpha^2$. Bezeichnen wir $\frac{3}{2}\alpha^2$ mit a^0 , so haben wir für das oben vorausgesetzte numerische Beispiel folgende Werthe von a :

$$\begin{array}{ll} t = 0 & a = a^0 \\ t = \frac{1}{400} \text{ Sec.} & a = 0,97 a^0 \\ t = \frac{1}{100} \text{ Sec.} & a = 0,93 a^0 \\ t = \frac{1}{20} \text{ Sec.} & a = 0,78 a^0 \end{array} \quad \begin{array}{ll} t = \frac{1}{10} \text{ Sec.} & a = 0,72 a^0 \\ t = \frac{1}{2} \text{ Sec.} & a = 0,68 a^0 \\ t = \infty & a = 0,67 a^0. \end{array}$$

Es bleibt noch übrig, das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für solche Moleküle, die gerade zur Zeit t austreten, zu ermitteln. Diese Grösse soll b heissen. Sie wird aus:

$$(9) \quad b = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^5 e^{-v^2/a^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \cos \theta dv d\theta}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^3 e^{-v^2/a^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \cos \theta dv d\theta} \quad \text{zu:}$$

$$(10) \quad b = 2a^2 \left[1 + \frac{\frac{h}{2} \frac{h - (1 + 2h^2)e^{h^2}}{1 - 2he^{h^2}} H}{H} \right]$$

berechnet. Für $t = 0$ folgt $b = 2a^2$, was schon bekannt ist. Für $t = \infty$ findet man $b = a^2$.

5. Wir untersuchen jetzt einen anderen Fall. Das Gas strömt aus einem Behälter I in einen zweiten II. Um die Rechnung einfacher zu gestalten, setzen wir voraus, dass die Volumina der Behälter einander gleich sind, und zwar beide V betragen. Es hätte keine Schwierigkeit, nach denselben Methoden den allgemeineren Fall zu berechnen. Wir fassen die zu untersuchende Erscheinung auf lediglich als eine Neugruppierung der Gasmoleküle im Raume und vernachlässigen die dabei stattfindenden Änderungen in der Zahl und Beschaffenheit der Zusammenstöße. Wir dürfen somit:

$$(1) \quad -\frac{dN_{v,\theta}^{(1)}}{dt} = +\frac{dN_{v,\theta}^{(2)}}{dt} = \frac{Sv \cos \theta}{V} (N_{v,\theta}^{(1)} - N_{v,\theta}^{(2)})$$

setzen, woraus sich:

$$(2) \quad \begin{cases} N_{v,\theta}^{(1)} = \frac{1}{2} N_{v,\theta}^0 (1 + e^{-2kv \cos \theta / a}) \\ N_{v,\theta}^{(2)} = \frac{1}{2} N_{v,\theta}^0 (1 - e^{-2kv \cos \theta / a}) \end{cases} \quad \text{und:} \quad (7)$$

ergibt. Hierin ist:

$$(3) \quad \frac{Sat}{V} = h$$

gesetzt worden; mit $N_{v,\theta}^{(1)}$, $N_{v,\theta}^{(2)}$ ist die Anzahl von Molekülen (v, θ) , die zur Zeit t im ersten, resp. im zweiten Behälter sich befinden, mit $N_{v,\theta}^0$ die Gesammtzahl dieser Moleküle bezeichnet worden. Natürlich sind diese Formeln wieder so zu verstehen, dass man bei negativen Werthen von $\cos \theta$ das Zeichen des Exponenten zu wechseln und nach θ zwischen $\pi/2$ und π zu integriren hat.

Diese Gesetze haben wir jetzt in ähnlicher Weise, wie früher geschehen, anzuwenden. Die Zahl der im ersten, resp. im zweiten Behälter zur Zeit t enthaltenen Moleküle finden wir aus:

$$(4) \quad N^{(1)} = \frac{1}{2} N^0 \left(1 + \frac{2}{V\pi} e^{k^2} K \right) \quad \text{und} \quad N^{(2)} = \frac{1}{2} N^0 \left(1 - \frac{2}{V\pi} e^{k^2} K \right),$$

worin:

$$(5) \quad \int_{-k}^k e^{-x^2} dx = K$$

gesetzt und die Totalzahl aller Moleküle mit N^0 bezeichnet ist. Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für die im ersten, resp. im zweiten Behälter befindlichen Moleküle, welches wir mit $a^{(1)}$, resp. $a^{(2)}$ bezeichnen, berechnen wir aus:

$$(6) \quad \begin{cases} a^{(1)} = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-v^2/a^2} (1 + e^{-2kv \cos \theta / a}) \sin \theta dv d\theta}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-v^2/a^2} (1 + e^{-2kv \cos \theta / a}) \sin \theta dv d\theta} \quad \text{und:} \\ a^{(2)} = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-v^2/a^2} (1 - e^{-2kv \cos \theta / a}) \sin \theta dv d\theta}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-v^2/a^2} (1 - e^{-2kv \cos \theta / a}) \sin \theta dv d\theta} \end{cases}$$

woraus folgt:

$$(7) \quad \begin{cases} a^{(1)} = \frac{3}{2} \alpha^2 \left[1 - \frac{2k}{3V\pi} \frac{1 - 2ke^{k^2}K}{1 + \frac{2}{V\pi}e^{k^2}K} \right] \text{ und:} \\ a^{(2)} = \frac{3}{2} \alpha^2 \left[1 + \frac{2k}{3V\pi} \frac{1 - 2ke^{k^2}K}{1 - \frac{2}{V\pi}e^{k^2}K} \right]. \end{cases}$$

Sowohl für $t = 0$, als für $t = \infty$ hat $a^{(1)}$ den Werth $\frac{3}{2}\alpha^2$; sonst ist $a^{(1)}$ kleiner als $\frac{3}{2}\alpha^2$ und hat ein Minimum, welches, wie man sich überzeugt durch Berechnung des Differentialquotienten, auf den Werth $k = 1$ fällt. Danach ist die absolute Temperatur des Gases im ursprünglich gefüllten Behälter folgendem Gesetze unterworfen. Von der anfänglichen Temperatur T_0 an sinkt sie mit der Zeit bis auf ein Minimum, welches $0,9362 T_0$ beträgt; diese niedrigste Temperatur wird nach Verlauf der Zeitperiode $t' = V/S\alpha$ erreicht. (Wie sich weiter unten zeigen wird, steht diese Zeitperiode zur Effusionszeit in nächster Beziehung.) Von da an steigt die Temperatur, bis T_0 hergestellt ist. Der Mittelwerth $a^{(2)}$ dagegen nimmt mit der Zeit stetig ab, und zwar mit dem Werthe $2\alpha^2$ für $t = 0$ beginnend, bis auf $\frac{3}{2}\alpha^2$, für $t = \infty$. Auch in diesem Falle steigt somit die Temperatur in dem ursprünglich leer gewesenen Behälter immer auf $\frac{4}{3}T_0$ im ersten Augenblicke der Erscheinung.

Das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten solcher Moleküle, die zur Zeit t gerade aus dem einen in das andere Gefäß übertreten, ist gleich:

$$(8) \quad \begin{cases} b = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} v^5 e^{-v^2/\alpha^2} (1 + e^{-2kv \cos \theta/\alpha}) \sin \theta \cos \theta dv d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} (1 + e^{-2kv \cos \theta/\alpha}) \sin \theta \cos \theta dv d\theta} \\ = 2\alpha^2 \left[1 + \frac{k}{4} \frac{k - (1 + 2k^2)e^{k^2}K}{1 - k e^{k^2}K} \right], \end{cases}$$

woraus folgt, dass für $t = 0$ und $t = \infty$, $b = 2\alpha^2$, sonst aber kleiner als $2\alpha^2$ ist. Denn der Ausdruck $(1 + 2k^2)e^{k^2}K - k$ ist $2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} x^2 e^{-x^2 - 2kx} dx$ gleich, muss also positiv sein. Selbstverständlich ist diese Grösse b einer Temperatur nur inso-

fern proportional anzusetzen, dass sie das Maass der Erwärmung des Gases abgibt, nachdem die Strömung aufgehört hat.

Alle diese Verhältnisse wollen wir mit folgendem Beispiel erläutern. Aus einem 1000 ccm grossen Behälter strömt Luft von 15° C. adiabatisch in ein leeres, ebenfalls 1000 ccm grosses Gefäss. Die Oeffnung soll 1 qcm betragen. Der Verlauf der Erscheinung ist aus der Tabelle ersichtlich, in welcher unter ϵ der Zeitraum 1/4000 Secunde verstanden werden soll.

Zeit in ϵ in Sec.	$N^{(1)}$ N^0	$N^{(2)}$ N^0	$a^{(1)}$	$a^{(2)}$	Temperatur	
			a^0	a^0	im I. Beh.	im II. Beh.
0 ϵ	1,0000	0,0000	1,0000	1,3333	+ 15,00° C.	+ 111,00° C.
1 ϵ	1/4000	0,9944	0,0056	0,9981	1,3301	+ 14,46
2 ϵ	1/2000	0,9889	0,0111	0,9963	1,3271	+ 13,94
3 ϵ	3/4000	0,9835	0,0165	0,9945	1,3246	+ 13,43
4 ϵ	1/1000	0,9782	0,0218	0,9928	1,3217	+ 12,93
5 ϵ	1/800	0,9730	0,0270	0,9911	1,3189	+ 12,45
10 ϵ	1/400	0,9482	0,0518	0,9833	1,3055	+ 10,19
15 ϵ	3/800	0,9255	0,0745	0,9764	1,2928	+ 8,20
20 ϵ	1/200	0,9045	0,0955	0,9703	1,2809	+ 6,45
25 ϵ	1/160	0,8852	0,1148	0,9650	1,2697	+ 4,92
50 ϵ	1/80	0,8342	0,1658	0,9540	1,2312	+ 1,76
75 ϵ	3/160	0,7535	0,2465	0,9389	1,1866	- 2,59
100 ϵ	1/40	0,7138	0,2862	0,9362	1,1591	- 3,38
150 ϵ	3/80	0,6608	0,3392	0,9380	1,1207	- 2,84
200 ϵ	1/20	0,6277	0,3723	0,9432	1,0957	- 1,34
300 ϵ	3/40	0,5895	0,4105	0,9542	1,0658	+ 1,80
1000 ϵ	1/4	0,5280	0,4720	0,9824	1,0197	+ 9,93
						20,67

6. Hätten wir vorausgesetzt, dass sämmtliche Gasmoleküle mit derselben Geschwindigkeit v sich bewegen, so hätten wir offenbar sowohl für durchgehende, als für gebliebene Moleküle das mittlere Geschwindigkeitsquadrat v^2 gleich gefunden. Alsdann könnte also die Joule'sche Erscheinung gar nicht zu Stande kommen. Hr. G. A. Hirn hat sich darauf gestützt, um gegen die kinetische Gastheorie Einwände zu erheben.¹⁾ Da aber Hr. Hirn nur den Beweis lieferte, dass die Joule'sche Erscheinung unerklärbar ist, wenn man allen Gasmolekülen gleiche Geschwindigkeiten zuschreibt, so habe ich darauf hingewiesen²⁾, dass durch das Maxwell'sche Gesetz diese Erscheinung ihre Erklärung

1) G. A. Hirn, *La Cinétique moderne et le Dynamisme de l'avenir*. Paris 1887.

2) Lad. Natanson, *Compt. rend.* **106**. p. 164. 1888.

findet. In der Antwort¹⁾, mit welcher Hr. Hirn meine Bemerkungen begleitete, hat er die Uebereinstimmung des Maxwell'schen Gesetzes mit der Joule'schen Erscheinung zugegeben; jedoch die gesammte Maxwell'sche Anschauung, wonach neben den kleinsten die grössten Moleculargeschwindigkeiten vorkommen können, hält Hr. Hirn für unannehbar und unmöglich.

7. Die Expansion der Gase in ein Vacuum haben wir bisher in der Voraussetzung behandelt, dass während der Erscheinung das Volumen des Behälters ungeändert bleibt. Diesen Vorgang könnte man „Expansion bei constantem (Behälter) Volumen“ nennen. Die Expansion bei constantem Drucke wurde annähernd von Graham²⁾ realisirt und führt, wenn die Oeffnung klein ist, den Namen Effusion. Ohne eine vollständige kinetische Theorie der Effusion zu versuchen, möchte ich hier in kürze den Zusammenhang derselben mit den oben untersuchten Vorgängen besprechen.

In der allgemeinen Gleichung (1), § 4, ist jetzt V als veränderlich, dagegen N/V als constant zu betrachten. Die Zahl der von $t = 0$ bis zur Zeit t in das Vacuum hindurchgegangenen Moleküle findet man $N^0 St\alpha / V_0 2\sqrt{\pi}$ gleich, worin V_0 das anfängliche Volumen bedeutet. Daraus folgt:

$$(1) \quad \vartheta = \frac{V_0}{S} \frac{2V\pi}{\alpha} = c \frac{V_0}{S} \sqrt{\frac{\varrho}{T}},$$

wo ϑ die Effusionszeit, c eine Constante, T die absolute Temperatur und ϱ die Gasdichte bedeuten. Graham entdeckte bekanntlich schon, dass die Effusionszeit mit der Quadratwurzel aus der Gasdichte direct und mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sich ändert. Die in § 5 besprochene Zeitperiode t' , die zu ϑ im Verhältnisse $1/2\sqrt{\pi}$ steht, ist denselben Gesetzen unterworfen. Die Gl. (1) aber gestattet, noch einen Schritt weiter zu gehen. Graham führt z. B. folgenden Versuch an: Aus einem Behälter von 227 Cubikzoll Inhalt ging Luft in eine beständig wirkende Luftpumpe über; das Gas wurde durch

1) G. A. Hirn, Compt. rend. 106, p. 166. 1888.

2) Graham, Phil. Trans. 4, p. 573. 1846.

Wasser ersetzt, welches unter Atmosphärendruck in das Gefäss stieg. Die Effusionszeit wurde zu 495 Sec. beobachtet. Nehmen wir an, dass hier unsere Voraussetzungen (constanter Druck im Behälter, unendliches Vacuum) realisirt sind, so können wir die Gl. (1) zur Berechnung von S benutzen. Graham sagt, dass die Oeffnung nur mit bewaffnetem Auge zu sehen war. Aus der Rechnung ergibt sich der Halbmesser der Oeffnung zu 0,0144 cm. In einem zweiten derartigen Falle war die Oeffnung dreieckig; jede Seite ergibt sich 0,0114 cm gross. Unsere Formel muss also wenigstens annähernd richtig sein. Auf p. 584 der Graham'schen Abhandlung finden sich Versuche verzeichnet, die eine strengere Prüfung zulassen. Da sie unter wesentlich gleichen Bedingungen angestellt waren, so wollen wir nur ein Beispiel anführen. V_0 ist = 65 Cubikzoll; die Oeffnung hatte $1/280$ Zoll im Durchmesser, die Temperatur war $63,5^{\circ}$ F. Daraus wird nach der Gleichung $\vartheta = 1230$ Sec. gefunden, während der Versuch (der doch nur sehr annähernd den theoretischen Forderungen entsprach) $\vartheta = 869,5$ Sec. ergab.

8. Ich glaube, mit der Bemerkung schliessen zu dürfen, dass die angeführte Theorie auf das Stattfinden solcher Vorgänge bei den besprochenen Erscheinungen zu schliessen nöthigt, die bisher experimentell so gut wie gar nicht erforscht wurden, trotzdem sie für die Theorie der Gase von hervorragender Bedeutung zu werden versprechen.